

SÉRIE A n° 2306

N° D'ORDRE :

1439

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

MARCEL SERVIGNE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES
ET PHYSICO-CHIMIQUES DU POLONIUM.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Octobre 1933 devant la Commission d'examen

M^{me} CURIE *Président.*

MM. G. URBAIN
R. MARQUIS

} *Examineurs.*

PARIS (V)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 2306

N° D'ORDRE :

1439

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

MARCEL SERVIGNE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES
ET PHYSICO-CHIMIQUES DU POLONIUM.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1933** devant la Commission d'examen

M^{me} CURIE *Président.*

MM. G. URBAIN
R. MARQUIS. } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire. M. MOLLIARD.

Professeurs

honoraires..

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

Professeurs.....

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Électrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND ... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
H. ABRAHAM Physique.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON Physique.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD Botanique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
P. PORTIER Physiologie comparée.
É. BLAISE Chimie organique.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
V. AUGER Chimie appliquée.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON Astronomie.
L. BLARINGHEM Botanique.
G. MAUGUIN Minéralogie.
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND ... Botanique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE Théories physiques.
G. RIBAUD Hautes températures.



E. PÉCHARD	Chimie (Enseigt P. C. N.)	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.).
A. GUILLET	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
A. MICHEL-LÉVY ..	Pétrographie.	FREUNDLER	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT	Physique.	P. JOB	Chimie générale.
E. DARMOIS	Physique.	LABROUSTE	Physique du Globe.
A. DEBIERNE	Radioactivité.	PRENANT	Zoologie.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
M. JAVILLIER	Chimie biologique.	BOHN	Zoologie (P. C. N.).
L. JOLEAUD	Paléontologie.	COMBES	Sciences naturelles (P. C. N.).
H. MOUTON	Chimie physique.	GARNIER	Mécanique rationnelle.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	PÉRÉS	Mécanique des fluides.
ROBERT-LÉVY	Zoologie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. N.).
M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	LAUGIER	Physiologie générale.
FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
		M. CURIE	Physique (P. C. N.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MADAME P. CURIE

Respectueux hommage.

A MES PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547118_0010

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DU POLONIUM

INTRODUCTION

De récentes recherches, effectuées à l'Institut du Radium, ont montré que l'élément Polonium en solution peut posséder différents degrés d'oxydation : il se présente alors sous des formes ioniques généralement complexes, dont plusieurs d'entre elles peuvent coexister en équilibre dans une même solution.

Ces caractères dominants de la chimie du Polonium sont actuellement expliqués par les données électro-chimiques, qui mettent en évidence la *faible électroaffinité* de cet élément.

En ce qui concerne l'étude quantitative des ions poloniés, étude devant nécessairement tenir compte dans chaque cas de l'ensemble des faits chimiques et physico-chimiques connus, on en trouve peu d'indications chez les auteurs. Il est vrai qu'en 1915, HAVESY (1) avait déjà émis à ce sujet des hypothèses, à la suite de ses travaux sur les radio-éléments. Pour le Polonium en particulier, il détermina d'abord la valeur du coefficient de diffusion en solution $\text{HCl } 0,1 \text{ } n$; il en déduisit la valeur absolue 2 de l'électrovalence des ions poloniés dans ce milieu ; il expliqua enfin cette valence par l'existence de la forme ionique prépondérante Po^{++} . Mais cette hypothèse, admise en l'absence de renseignements suffisants sur la chimie du Polonium, est devenue incompatible avec les résultats obtenus plus récemment.

Actuellement, en raison du large développement donné à l'étude du Polonium, il m'a paru opportun de renouveler, avec une meilleure sécurité, un travail analogue dans quelques cas intéressants.

La présente étude expérimentale des ions poloniés comprend :

a) *Une partie chimique*, relative à l'oxalate de Polonium et aux combinaisons nouvelles de cet élément avec l'acétylacétone.

Ces expériences, basées en partie sur des essais de syncristallisation du composé polonisé avec des composés connus, nous amèneront à confirmer les 2 valences habituelles, déjà étudiées, du radio-élément (valences 3 et 4). C'est de ce caractère important, ainsi que de sa faible électroaffinité, que doit surtout dépendre la *structure chimique interne des ions* du Polonium.

b) *Une partie physico-chimique* qui est la mesure du coefficient de diffusion du Polonium en solution dans les milieux suivants :

HCl	0,1 <i>n</i>
NO ³ H	0,1 <i>n</i>
C ² O ⁴ H ²	0,1 <i>n</i>
SO ⁴ H ²	0,1 <i>n</i>

Ces déterminations sont faites au moyen d'une méthode nouvelle, dont la discussion nous amènera à envisager quelques points de vue théoriques généraux de la diffusion et des solutions diluées.

En tenant compte alors des faits connus, nous déduirons des valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion, les *valeurs absolues moyennes des charges ioniques* correspondantes. Le rappel de conclusions, prises ailleurs ⁽²¹⁾, sur le *signe de ces charges*, viendra compléter les renseignements relatifs à ces dernières.

Enfin, au moyen des données établies dans les 2 ordres de recherches précédents — étude chimique des valences du radioélément dans ses ions, étude physico-chimique des charges des ions, — on essayera de fixer la nature des composés du Polonium en solution dans les milieux choisis. Les structures proposées dans cette synthèse présenteront en particulier la garantie de concilier l'ensemble des résultats établis par des *méthodes tout à fait indépendantes*, dans les 2 parties expérimentales qui suivent.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DU POLONIUM

REMARQUES PRÉLIMINAIRES

Le choix des méthodes utilisables dans l'étude chimique du Polonium se trouve limité par 2 faits importants :

I) Ce corps doit être manipulé à une concentration extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-9} grammes, afin de rendre négligeables les effets secondaires de décomposition du milieu par son rayonnement α .

II) On ne lui connaît pas d'isotope parmi les éléments chimiques communs.

Il en résulte, en premier lieu, que l'identification et le dosage de cet élément dans une phase ne seront praticables que par l'utilisation de sa propriété radioactive. Le schéma des opérations effectuées à cet effet est à peu près uniformément le suivant : isolement de la phase étudiée et traitement convenable de ses constituants, qui sont finalement dissous dans l'acide chlorhydrique déci-normal. On fait ensuite tourner dans cette solution une lame d'argent qui recueille à l'état de dépôt métallique tout le Polonium de la phase primitive. L'activité du dépôt est mesurée électrométriquement. On en déduit sa masse. (1 UES correspond à $1,68 \cdot 10^{-10}$ grammes). Cette méthode d'analyse, douée d'une très grande sensibilité, permet de suivre aisément le partage du radioélément entre les diverses phases du système chimique étudié. Mais elle laisse dans l'ombre tout groupement chimique éventuellement lié au Polonium. Par suite, *la valence de l'élément suivant le milieu réactionnel n'est pas directement accessible.*

Signalons d'autre part, que l'état d'extrême dilution où se trouve le Polonium ne permet d'utiliser le caractère de sa solubilité propre que dans des cas très particuliers ⁽³⁾. Une des principales ressources de la chimie analytique n'est donc pas directement applicable ici.

Malgré ces difficultés, l'histoire même de la découverte et de l'isolement de nombreux radioéléments, *par voie purement chimique* ⁽¹⁾, a mis en évidence une méthode de recherches particulièrement féconde : Elle consiste dans l'étude des conditions d'entraînement du radioélément en solution par un précipité de composition définie se formant au sein du liquide. Cet entraînement est souvent sélectif ; il peut alors permettre, en présence de résultats suffisamment étendus et au prix d'interprétations parfois délicates, de conclure à l'identité du comportement chimique des 2 composés comparés (entraîneur et entraîné), de conclure par suite à l'identité probable de leur structure. *La valence du radioélément dans un milieu donné se trouve ainsi déterminée par voie d'analogie.*

On voit que la précédente méthode, généralement adoptée par les auteurs, peut permettre de fixer, non seulement les caractères analytiques de l'élément,

mais aussi la constitution probable des combinaisons où il se trouve engagé. Plus généralement, c'est de cette manière qu'il a été possible d'établir les caractères individuels les plus importants des radioéléments manipulés à l'état de traces impondérables, et d'en déduire l'allure générale de leur chimie. Ce dernier fait, sur lequel M^{me} CURIE a souvent insisté ⁽¹⁾, présente un grand intérêt du point de vue théorique : il a permis en effet de placer dans la classification périodique tous les radioéléments, pour lesquels de nouvelles analogies ont été ainsi mises en lumière. Du point de vue pratique, la précédente façon de voir s'est trouvée pleinement justifiée par l'ensemble cohérent des résultats obtenus dans la chimie des radioéléments, où une garantie supplémentaire réside encore pour certains d'entre eux dans l'étude comparée de leurs isotopes inactifs.

Dans le cas du Polonium, où, comme nous l'avons vu, ce dernier critère fait défaut, la méthode d'étude indirecte par entraînement exige une mise en œuvre prudente et amène parfois à d'importantes réserves.

Dès le début de l'emploi de cette méthode, on eut en effet à discriminer les causes probables de la présence du radioélément dans un précipité, parmi les suivantes :

I) L'entraînement peut être dû à une simple *adsorption* par les surfaces extérieures de la phase solide formée. On a donné de ce phénomène différentes explications, qui ne font intervenir qu'accessoirement la nature chimique de l'adsorbé.

II) L'entraînement peut être au contraire attribué à une *analogie chimique* entre les 2 éléments comparés, dans les conditions de l'expérience. Dès lors s'explique leur comportement semblable. Lorsque l'entraîneur est à l'état cristallin, il se forme dans ce cas de véritables cristaux mixtes, où la proportion de Polonium peut varier de façon continue. Ce phénomène de *syncrystallisation*, le plus important à notre point de vue parmi les différents caractères de l'isomorphisme, est aussi le seul accessible dans nos conditions. M. GUILLOT ⁽³⁾ a montré les ressources que l'étude de ce phénomène offre ici. Cet auteur indique en particulier l'avantage que présente l'emploi de complexes parfaits dans ce genre d'essais. Il établit de même que la conclusion d'identité de structure de 2 composés, pouvant résulter de leur isomorphisme, doit être basé sur un *ensemble* de syncrystallisations du composé hypothétique avec une *série* d'entraîneurs complexes isomorphes, de formules identiques, où seul l'atome du métal central varie. L'existence d'une *seule* syncrystallisation avec un terme de cette série isomorphe pourrait n'être dû en effet qu'à un entraînement de valence, phénomène isolé n'autorisant pas une conclusion générale.

On trouve dans de nombreux mémoires* des discussions détaillées relatives à la discrimination des causes précédentes d'entraînement suivant les conditions expérimentales. Dans ce qui suit, je m'appuierai sur de récentes conclusions à ce sujet, en délimitant l'aspect du problème auquel je me suis pratiquement limité.

Du point de vue chimique, l'entraînement par adsorption est un phénomène perturbateur qu'il convient de défavoriser dès le début par le choix des

(*) Voir l'analyse critique des plus importants dans le travail de M. GUILLOT. ⁽³⁾.

conditions expérimentales, et de dépister ensuite dans la mesure du possible par l'interprétation des résultats.

A cet effet on a un avantage évident à prendre pour entraîneurs des cristaux purs bien développés : Dans ce dernier cas l'adsorption, qui est essentiellement un phénomène de surface, a une importance plus faible qu'en présence d'un précipité colloïdal. Dès lors, pour cette question qui se réduit à celle de l'adsorption des électrolytes en solution par les surfaces cristallines, on peut se reporter aux mémoires, parus récemment, de PINKUS et de BROUCKÈRE ⁽²⁾. Ces auteurs ont déterminé dans les conditions précitées, les principaux caractères suivants de l'adsorption : a) réversibilité des équilibres d'adsorption ; b) équivalence de l'adsorption des anions et des cations ; c) absence de relation évidente entre la valence de l'adsorbé et l'importance du phénomène. De plus, des résultats précis semblent indiquer que les molécules neutres et les ions complexes sont plus facilement adsorbés que les ions simples.

Pour l'application de ces résultats à notre cas, il faut d'abord remarquer que les auteurs ont utilisé des surfaces cristallines adsorbantes fixes et invariables, en introduisant dans le milieu convenable des cristaux insolubles, préalablement préparés. Nous étudions au contraire une phase solide en formation au sein de la solution, et dont les surfaces se renouvellent constamment au cours de la croissance des cristaux. Dès l'apparition des cristallites et pendant leur développement, on peut donc envisager le jeu possible de l'adsorption, en remarquant toutefois que, vers le début, le renouvellement des surfaces est probablement trop rapide pour permettre leur saturation complète en électrolyte adsorbé. On voit ainsi que la présence du radioélément jusque vers le centre du cristal ne permet pas d'éliminer définitivement l'hypothèse d'une adsorption. Celle-ci pourrait encore à la rigueur être invoquée dans le cas d'un entraînement général du Polonium par une série de complexes parfaits isomorphes à formule unique : il semble en effet *a priori* que les surfaces de ces cristaux puissent avoir des propriétés voisines du point de vue l'adsorption.

Remarquons enfin que les dernières conclusions du mémoire précité montrent que, dans des conditions expérimentales comparables, l'adsorption éventuelle du Polonium ne doit pas être étroitement liée au degré d'oxydation de cet élément.

Il résulte de ce qui précède, qu'une répartition sensiblement homogène de Polonium dans une phase solide est une preuve *nécessaire* mais *non suffisante* d'isomorphisme des 2 composés comparés dans des conditions données. Par suite, dans *ces mêmes conditions*, des résultats négatifs d'entraînement, obtenus avec d'autres entraîneurs, présentent un grand intérêt. Ils peuvent, convenablement choisis, fournir le critère supplémentaire nécessaire à la conclusion cherchée, comme nous en verrons plus loin un exemple.

A côté de l'importance des résultats fournis par l'application de la méthode générale d'entraînement, il faut encore signaler l'importance des résultats qui peuvent être établis par des essais effectués directement sur le composé polonisé : c'est ainsi, qu'ayant réalisé la distillation de l'acétylacétionate de Polonium isolé,

nous tiendrons particulièrement compte de l'important caractère de stabilité de ce composé, pour établir nos conclusions à son sujet.

Enfin, il est juste de rappeler, en présence des difficultés théoriques exposées plus haut, les avantages pratiques qu'offre la manipulation du Polonium : La valeur de sa période radioactive (140 jours environ), la grande intensité relative de son rayonnement α et le fait qu'il est le dernier terme actif de l'évolution du Radium, ont rendu en effet commodes les mesures et les dosages relatifs à ce radioélément (*), au cours des essais suivants.

(*) Le Polonium, utilisé dans nos expériences, a été préparé à partir du dépôt actif de radon, par M. YAKIMACH, de l'Institut du Radium. Je le remercie ici bien cordialement.

CHAPITRE PREMIER

ENTRAÎNEMENT DU POLONIUM PAR LES OXALATES CRISTALLINS EN MILIEU NITRIQUE

La solubilité du Polonium dans une solution d'acide oxalique, et la trivalence probable de cet élément dans son oxalate ont été envisagées par GUILLOT ⁽³⁾.

Ayant moi-même constaté l'entraînement du Polonium en solution nitrique par les oxalates cristallins, j'ai apporté une nouvelle contribution à la question en étudiant comparativement le caractère d'entraînement par les précipités cristallins d'oxalates de métaux trivalents et de métaux divalents, se formant au sein d'une solution nitrique ⁽⁶⁾.

Les éléments entraîneurs choisis furent les suivants :

Le *Lanthane* et l'*Yttrium*, 2 termes de la série des éléments trivalents des terres rares, dont les oxalates sont isomorphes.

Le *Scandium* (*), également trivalent, dont l'oxalate n'est pas isomorphe des précédents.

Le *Calcium* et le *Strontium* éléments divalents très comparables, en particulier dans leurs oxalates.

La méthode utilisée a été la suivante :

L'oxalate entraîneur, préalablement préparé à l'état pur et sec, est dissout à chaud en quantité convenable dans 7 cm³ d'une solution nitrique 4N, contenant du Polonium. Cette solution est abandonnée pendant 18 heures, à température constante (17°), à un lent refroidissement, au cours duquel le sel entraîneur précipite partiellement à l'état cristallin. On sépare ensuite rapidement les 2 phases en présence, par décantation et pipetage complet de l'eau-mère ; on détruit l'oxalate dans chacune d'elles par l'acide nitrique concentré et bouillant. On évapore ensuite ce dernier au bain-marie, jusqu'à siccité du résidu qui est repris par une solution faiblement chlorhydrique, d'où l'on recueille le Polonium par dépôt sur une lame d'argent. On mesure électrométriquement l'activité des 2 faces de cette lame et on en déduit la masse du radio-élément. L'élément entraîneur est précipité dans chacune des solutions chlorhydriques à l'état d'oxalate. Le précipité est recueilli sur filtre et pesé à l'état d'oxyde M²O³ (Lanthane, Yttrium et Scandium), ou d'oxalate (Calcium et Strontium).

(*) Le Scandium, utilisé à l'état pur et en faible quantité dans ces expériences, m'a été prêté par M. le professeur URBAIN. Je le prie de trouver ici l'expression de mes respectueux remerciements.

Les conditions expérimentales sont telles, que l'acidité du milieu de cristallisation assure au Polonium un état soluble et ionique (probablement ions complexes). Cette acidité élevée est en outre défavorable à l'adsorption des ions poloniés par les surfaces solides. D'autre part, le volume constant de la solution primitive, dans chaque essai, est suffisant pour rendre négligeable la correction relative aux traces d'eau-mère, toujours adhérentes aux cristaux, après la séparation des phases. Enfin, un seul transvasement (séparation des eaux-mères) a été effectué au cours des opérations précédentes, qui présentent ainsi les moindres chances de pertes accidentelles en radio-élément.

Pour le mode d'insolubilisation de l'entraîneur, il a paru avantageux, du point de vue chimique, de provoquer sa cristallisation rapide en plaçant, sans transition, la solution primitive bouillante dans une enceinte à 17°. L'importance du phénomène d'adsorption doit être ainsi notablement atténuée, au moins dans le début du développement des cristaux, où les équilibres d'adsorption n'ont que peu de temps pour s'établir.

Les quantités totales, pour chaque essai, des 2 éléments comparés et les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU I
Polonium-Lanthane
(en milieu nitrique 4n)

Essais	Quantités mises en solution		Partage relatif de chaque élément entre les 2 phases	
	Polonium (en 10 ⁻¹¹ gr.)	Lanthane (en La ² O ³)	Po cristaux Po solution	La cristaux La solution
		gr.		
I	12,8	0,1693	0,10	0,035
II	3,82	0,2431	0,70	0,19
III	3,94	0,2515	2,5	0,32
IV	6,08	0,3059	2,7	0,39
V	4,27	0,3260	5,3	0,54
VI	7,80	0,3524	12,4	1,09
VII	6,96	0,3734	14,5	1,18

TABLEAU II
Polonium-Yttrium
(en milieu nitrique 4n)

Essais	Polonium (en 10 ⁻¹¹ gr.)	Yttrium (en Yt ² O ³)	Po cristaux Po solution	Yt cristaux Yt solution
		gr.		
I	5,20	0,3100	3,3	0,43
II	5	0,3398	6,6	0,70
III	3,40	0,3800	14,2	1,30

TABLEAU III
Polonium-Scandium
 (en milieu nitrique 4*n*)

Essais	Polonium (en 10^{-11} gr.)	Scandium (en Sc^2O^3)	$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po solution}}$	$\frac{\text{Sc cristaux}}{\text{Sc solution}}$
I	7,61	0,0294	2,2	0,35
II	3,61	0,0427	3,9	0,98
III	4,32	0,0518	7,2	1,47

TABLEAU IV
Polonium-Calcium
 (en milieu nitrique 4*n*)

Essais	Po (en 10^{-11} gr.)	Calcium (en oxalate)	$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po solution}}$	$\frac{\text{Ca cristaux}}{\text{Ca solution}}$
I	3,12	0,4034	0,3	0,011
II	4,15	0,4210	6,3	0,046
III	3,38	0,4319	8,6	0,061

TABLEAU V
Polonium-Strontium
 (en milieu nitrique 4*n*)

Essais	Po (en 10^{-11} gr.)	Strontium (en oxalate)	$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po solution}}$	$\frac{\text{Sr cristaux}}{\text{Sr solution}}$
I	3,93	1,0366	0,075	0,11
II	4,15	1,7209	0,068	0,13
III	3,50	2,1060	0,10	0,30

Ces résultats peuvent être traduits en courbes (fig. 1).

On constate d'abord le caractère identique d'entraînement par le Lanthane et par l'Yttrium. Ce résultat est par suite probablement applicable aux termes intermédiaires de la série des éléments des terres rares.

La courbe relative à l'oxalate de Scandium est voisine de la précédente, mais l'entraînement est moins sélectif.

Par contre, en présence de quantités comparables de Polonium, l'entraînement par l'oxalate de Calcium est très nettement différent de l'entraînement par l'oxalate de Strontium, malgré la grande analogie chimique de ces éléments, dans leur oxalate en particulier. Dans ce dernier cas, il faut encore remarquer que le Strontium a donné lieu à la formation de cristaux nets et bien développés,

alors que les cristaux de calcium, obtenus toujours en très faible quantité, se présentaient sous forme ténue. Par suite, l'entraînement massif du Polonium auquel ils donnent lieu paraît être attribuable à un phénomène d'adsorption.

Dans le cas du Lanthane et de l'Yttrium, ainsi que du Scandium, les résultats d'entraînement régulier, *indépendants de la quantité totale de Polonium en*

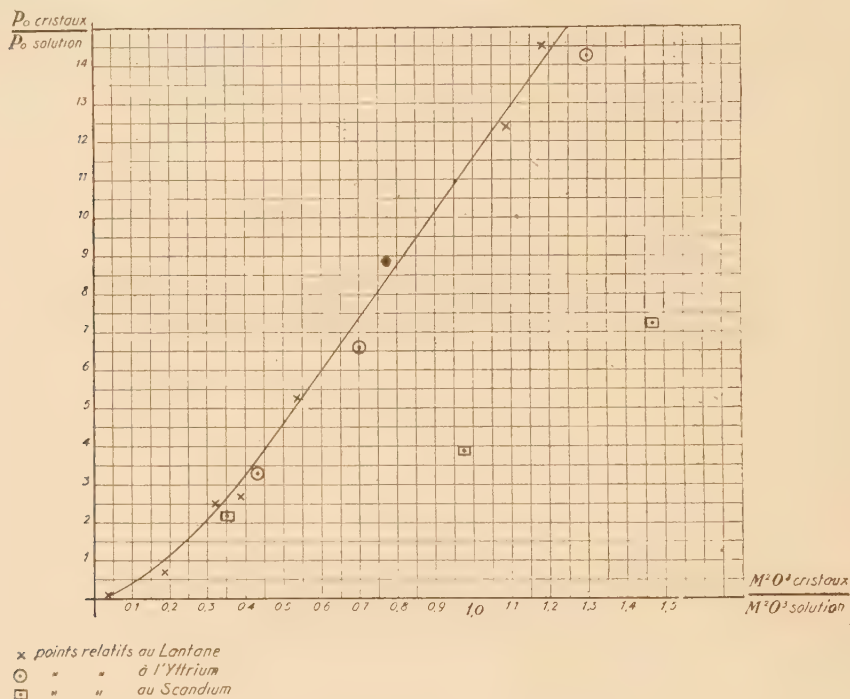


Fig. 1.

solution, sont en faveur de l'existence de cristaux mixtes d'oxalates de l'élément entraîneur et du radio-élément.

Toutefois, afin d'éliminer ici l'hypothèse d'une influence prépondérante de l'adsorption, j'ai fait les essais supplémentaires suivants, au cours desquels ce dernier phénomène pouvait prendre une importance évidente, à cause des conditions favorables à son développement qui lui étaient offertes :

I) Milieu moins acide. — Dans des conditions identiques aux précédentes, la cristallisation de l'oxalate de Lanthane a été opérée en milieu nitrique $2n$ au lieu de $4n$:

Polonium-Lanthane(en milieu nitrique 2*n*)

Essais	Po en 10 ⁻¹¹ gr.	La ² O ³	$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po solution}}$	$\frac{\text{La cristaux}}{\text{La solution}}$
I	3,42	0,0663	10	1,54
II	3,63	0,0539	5,8	0,73
III	3,04	0,0418	1,9	0,16

Ces résultats montrent que le caractère de l'entraînement du Polonium reste analogue à celui de l'expérience I précédente.

II) A poids égal d'entraîneur, cristaux de dimensions réduites ; donc surface extérieure totale plus grande.

Essais	(10 ⁻¹¹ gr. Po)	La ² O ³	$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po solution}}$	$\frac{\text{La cristaux}}{\text{La solution}}$
I	3,10	0,2285	9,3	1,26
II	3,40	0,4012	11,8	1,43
III	3,98	0,3465	4,6	0,96

Ici encore l'entraînement du Polonium est comparable à celui de l'expérience I ; il est même moins considérable que dans cette dernière.

La conclusion relative à la précédente étude de l'entraînement comparé du Polonium par différents oxalates cristallins en milieu nitrique est la suivante :

Dans ces conditions le radio-élément présente de grandes analogies avec les éléments trivalents, Par suite, la trivalence probable de l'élément étudié dans son oxalate ⁽³⁾, se trouve confirmée.

CHAPITRE II

SUR L'EXISTENCE D'ACÉTYLACÉTONATES DE POLONIUM TÉTRAVALENT ET TRIVALENT

Rappel des principaux caractères des acétylacétonates connus :

Un grand nombre d'éléments électro-négatifs divalents, trivalents et tétravalents se combinent avec l'acétylacétone pour donner des acétylacétonates.

Ces composés, se rattachant au type des combinaisons métallo- β -dicétones, sont en général des complexes non-ionisables (⁸), peu ou pas solubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques, en particulier dans l'acétylacétone, et, en présence de ce dernier solvant, nettement solubles dans l'eau. Ils cristallisent par évaporation de leurs solvants volatils en formes variables ; ils peuvent alors donner lieu à des isomorphismes dont l'étude approfondie est venue confirmer les analogies chimiques déjà établies entre les différents métaux correspondants.

C'est ainsi que, parmi les composés correspondants aux métaux trivalents, on peut distinguer 2 groupes bien nets d'acétylacétonates :

a) D'une part ceux des métaux de la famille de l'Aluminium (Fer, Indium, etc.), isomorphes et facilement distillables sous pression réduite. Ce dernier caractère de remarquable stabilité amène à leur attribuer une structure de complexes métalliques internes, hexacoordonnés, de formule $[R(CH^3 - CO - CH - CO - CH^3)^3]$, de configuration octaédrique (⁹) fermée.

Ces différentes hypothèses ont été confirmées par des essais physico-chimiques (cryoscopie, etc.) et par l'étude roentgenographique (⁹) des cristaux, qu'on peut obtenir bien développés ;

b) D'autre part, les complexes des éléments des terres rares, non distillables, de formule bimoléculaire générale : $[R^2(CH^3 - CO - CH - CO - CH^3)^6]$. Ils donnent le plus souvent par cristallisation des fines aiguilles peu développées.

On peut nettement rattacher au premier groupe le composé du Scandium.

Ce dernier élément est d'ailleurs un terme de transition entre les éléments des 2 groupes précédents par ses propriétés générales.

Un acétylacétonate de métal tétravalent, facile à préparer en cristaux bien développés, est celui de thorium, de formule : $Th(CH^3 - CO - CH - CO - CH^3)^4$, distillable sous pression de 8 à 10 millimètres Hg entre 260 et 270° avec légère décomposition.

ÉTUDE DE LA COMBINAISON POLONIÉE

L'hydroxyde de Polonium, évaporé à sec ou déposé par centrifugation de son hydrosol neutre, et mis au contact d'une goutte d'acétylacétone pure se dissout rapidement dans ce réactif, dans une proportion supérieure à 90 % (?).

L'excès de réactif étant évaporé au bain-marie, on peut étudier sur le résidu fixe différents caractères de la nouvelle combinaison poloniée.

I) Solubilité dans les solvants organiques. — Le résidu obtenu est repris par le chloroforme chaud : après un premier épuisement par contact du solvant pendant quelques minutes, on a dissous 81 % du Polonium déposé ; après un deuxième épuisement, 86,5 % ; après un troisième épuisement, 92 %.

Le benzène, l'alcool, l'acétone et l'acétylacétone donnent des résultats analogues.

Après quelques filtrations successives de ces solutions à travers un filtre à analyses, on ne retrouve dans les mailles de celui-ci qu'une faible partie du Polonium total (20 % dans le cas de la solution chloroformique après 3 filtrations). La majeure partie du radio-élément en solution ne se trouve donc pas à l'état colloïdal ; par suite, dans les épuisements précédents, le passage du composé polonisé dans la phase liquide paraît être une véritable dissolution.

Enfin une lame d'argent tournant pendant 4 heures dans la solution chloroformique pure du composé ne recueille que 9 % du Polonium total ; ce faible dépôt est probablement dû à la décomposition partielle du complexe au voisinage de la lame d'Argent ; par suite le composé étudié ne paraît pas être ionisé dans le chloroforme.

II) Solubilité dans l'eau. — Dans les mêmes conditions que précédemment, le résidu actif, mis au contact de l'eau pure, ne s'y dissout pas sensiblement. On provoque au contraire sa rapide dissolution par addition d'une trace d'acétylacétone.

De même la solution chloroformique pure agitée pendant quelques minutes avec de l'eau n'abandonne que 10% de son Polonium ; l'addition d'une trace d'acétylacétone dans l'ampoule à décantation où l'on effectue cette opération provoque, dans les mêmes conditions, le passage de 65 % du Polonium dans la phase aqueuse.

Remarquons que les faits précédents ne peuvent être mis en évidence que par l'emploi de réactifs très purs (hydroxyde de Polonium et acétylacétone), ne laissant par évaporation à sec totale qu'un résidu insignifiant.

On peut rapprocher ces résultats concordants du caractère, déjà signalé, des acétylacétonates ordinaires, qui sont solubles dans l'eau en présence d'acétylacétone.

III) Distillation sous pression réduite du composé polonisé. — J'ai utilisé pour ces essais des tubes de verre épais, disposés comme l'indique la figure

(fig. 2). La coupelle de verre *a* contient le résidu d'évaporation à sec d'acétyl-acétone polonée. La pression intérieure est de 10 millimètres Hg environ. On chauffe au moyen d'un bain d'huile de paraffine, dont on élève très progressivement la température, et qu'on agite fréquemment. Après l'opération, on casse le tube refroidi en 3 tronçons : A, B, C, dont on laisse, dans 3 récipients différents, les parois intérieures au contact du chloroforme pendant 10 minutes. Ces diffé-

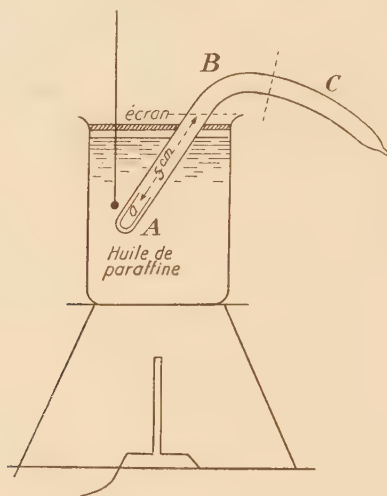


Fig. 2.

rentes portions de solvant recueillies séparément, on les remplace par de l'acide nitrique bouillant. Les trois solutions chloroformiques et les trois solutions nitriques sont ensuite évaporées à sec sur des verres de montre dont on mesure l'activité. On obtient ainsi, pour chaque tronçon du tube, la proportion de polonium soluble dans les deux solvants.

Les résultats de quelques essais ont été les suivants :

Température maximum maintenue pendant quelques minutes	Polonium total en UES	Tronçons A		B		C
		Po soluble chloroforme	Po soluble ac. nitrique	Po soluble chloroforme	Po soluble chloroforme	Po
I.....220°	2,42	1,02	1,40	0	0	0
II.....230°	3,02	0	traces	1,82	1,20	traces
III.....235°	1,21	0	traces	0,68	0,53	traces

D'après ces résultats, le caractère de solubilité notable et immédiate du Polonium distillé dans le chloroforme (40 % environ) permet de conclure que le composé étudié est *distillable à 230° environ sous la pression de 10 millimètres Hg, avec décomposition partielle.*

On a vu de plus qu'il est soluble dans les solvants organiques, et, partiellement, dans l'eau additionnée d'acétylacétone ; il est pratiquement insoluble dans l'eau pure.

Ces premiers caractères sont identiques à ceux des acétylacétonates d'aluminium et de Thorium.

Pour l'étude des valences de l'élément Polonium dans ce composé, en raison des remarques générales faites plus haut, j'ai eu recours à des essais d'isomorphisme.

IV) Essais d'isomorphisme. — A cause des valences connues du Polonium les éléments entraîneurs choisis ont été les suivants :

Le Thorium (valence 4), *l'Aluminium*, le *Scandium*, l'*Yttrium* (valence 3).

Les différentes opérations réalisées pour cette étude sont les suivantes :

- a) Préparation des différents complexes ;
- b) Étude de la répartition du Polonium dans les cristaux obtenus en présence du composé polonisé ;
- c) Essais de cristallisation fractionnée des entraîneurs en présence du composé polonisé.

a) *Préparation des complexes* : différentes préparations des acétylacétonates choisis, souvent particulières à chacun de ces derniers, ont été fixées par les auteurs. Mais, en vue d'une comparaison ultérieure plus stricte, il a paru préférable d'utiliser ici un procédé unique, analogue à celui qui fut fixé relativement aux éléments des terres rares ⁽¹⁹⁾ ; ce mode de préparation peut permettre en outre un traitement simultané du Polonium pour son incorporation dans chaque composé cristallin.

Le nitrate de l'entraîneur en solution aqueuse est précipité par addition d'ammoniaque. L'hydroxyde obtenu est lavé par décantation dans un petit cristallisateur. On ajoute ensuite une goutte d'hydrosol neutre de Polonium de concentration convenable ; on fait adsorber le Polonium par le précipité géluleux en brassant pendant quelques minutes la masse au moyen d'une baguette de verre. On ajoute l'acétylacétone en quantité théorique, et l'on constate bientôt la transformation de l'hydroxyde entraîneur en acétylacétonate cristallin. Celui-ci est récupéré par filtration, séché, et repris par un solvant organique, qui dissout également la majeure partie du Polonium traité. Après purification de l'acétylacétonate par cristallisations successives on obtient par évaporation lente de sa solution chloroformique ou benzénique, des cristaux bien développés (sauf dans le cas de l'Yttrium) ; ils ont été soumis à l'étude suivante :

b) *Étude de la répartition du Polonium dans les cristaux* : Les acétylacétonates purs de Thorium, d'Aluminium et de Scandium, contenant du Polonium, sont soumis à une dissolution fractionnée dans le benzène. Une opération analogue a été étudiée par GUILLOT ⁽³⁾ qui en signale notamment le caractère approximatif. Elle consiste à procéder à des épuisements fractionnés successifs,

au moyen de petites quantités de solvants, qu'on décante chaque fois rapidement, après y avoir agité les cristaux pendant une ou deux secondes. Chaque solution partielle ainsi obtenue est évaporée, le produit dissout pesé, et le Polonium qu'elle contient est dosé.

Les résultats sont les suivants :

	I. — Acétylacétonate de Thorium dissous		Polonium dissous (en div./sec.)	
	Epuisement partiel	% total à partir de la périphérie	Epuisement partiel	%
	gr.			
1.....	0,0514	18,6	2,77	30,9
2.....	0,0794	47,2	3,25	66,8
3.....	0,0782	75,3	1,40	82,5
4.....	0,0682	100	1,58	100

	II. — Acétylacétonate d'Aluminium dissous		Polonium	
	Epuisement partiel	% total à partir de la périphérie	Epuisement partiel	%
	gr.			
1.....	0,0526	18,9	2,81	47,9
2.....	0,0868	50,2	1,52	73,7
3.....	0,0945	84,0	1,09	92,6
4.....	0,0439	100	0,45	100

	III. — Acétylacétonate de Scandium dissous		Polonium	
	Epuisement partiel	% total à partir de la périphérie	Epuisement partiel	%
	gr.			
1.....	0,0440	23,6	6,2	78,3
2.....	0,0758	64	1,06	91,4
3.....	0,0352	83	0,16	93,5
4.....	0,0322	100	0,51	100

REMARQUE : La présente méthode d'étude pouvant donner des résultats variables suivant la grosseur des cristaux ⁽³⁾, on a choisi, pour tous ces essais, des échantillons de dimensions très comparables. Les cristaux d'acétylacétonate de Thorium du 1^{er} essai, en forme extérieure de prisme allongé, avaient par exemple une épaisseur de quelques millimètres et une longueur de 15 millimètres environ.

En mettant les précédents résultats sous forme de graphique (fig. 3), on voit que les répartitions en Polonium dans les cristaux d'acétylacétone de Thorium et d'Aluminium sont comparables, et ne permettent pas de conclure nettement en faveur d'un des deux entraîneurs.

Par contre, la répartition en Polonium dans le complexe de Scandium est plus superficielle.

Les cristaux du complexe d'Yttrium ne se prêtent pas efficacement à cette opération, en raison de leurs dimensions trop réduites.

La précédente indétermination, relative au Thorium et à l'Aluminium, peut être interprétée, dans l'hypothèse d'un entraînement chimique, par l'existence

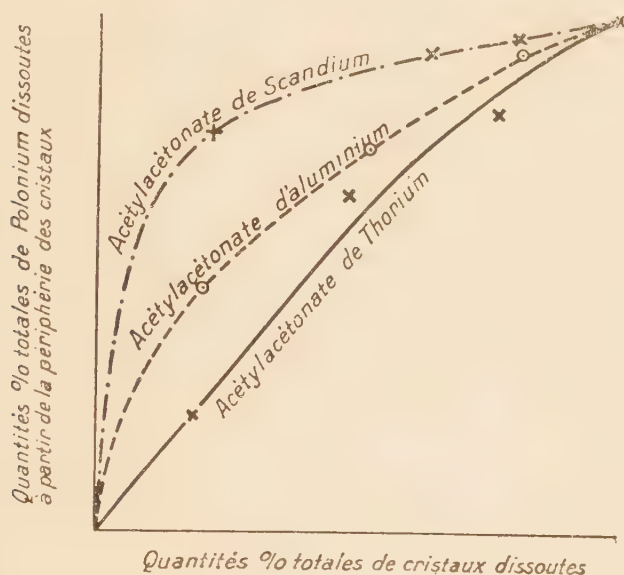


Fig. 3.

de deux combinaisons différentes de l'acétylacétone avec le Polonium, où apparaîtraient les deux degrés d'oxydation connus de cet élément : une combinaison du Polonium tétravalent et une combinaison du Polonium trivalent. Malgré la tétravalence probable du Polonium dans son hydroxyde $O = Po(OH)_2$, on peut en effet supposer que la préparation précédente donne également lieu à la formation des dérivés tétravalent et trivalent, dans un rapport de masse dépendant de leur stabilité relative dans les conditions précises de chaque essai (température, etc.). Dans les précédentes expériences, le complexe tétravalent aurait été généralement obtenu en plus grande quantité que l'autre.

On trouve en Chimie un cas semblable relatif au Cobalt ⁽¹¹⁾. L'hydroxyde de Cobalt se combine avec l'acétylacétone pour donner un sel rouge, qui, traité par le chloroforme, se dissout partiellement avec une couleur vert olive : c'est le-

complexe cobaltique. Il reste un sel rose qui n'est soluble que dans la chloroforme chaud : c'est le complexe cobalteux.

Dans ces conditions, la combinaison de l'acétylacétone avec le Polonium en milieu réducteur doit, à l'inverse du mode de préparation précédent, favoriser la formation du dérivé de Polonium trivalent. Le milieu oxalique est tout indiqué. *Préparation en milieu oxalique* : Le Polonium étant en solution oxalique 1 *n* environ, on ajoute au liquide placé dans une petite boule à décantation une goutte ou deux d'acétylacétone. Sans souci du rendement, probablement faible, de la réaction attendue, on suppose alors que le polonium trivalent en solution réductrice se combine partiellement à l'acétylacétone, dans des conditions qui doivent donner au complexe trivalent la prépondérance. On épuise

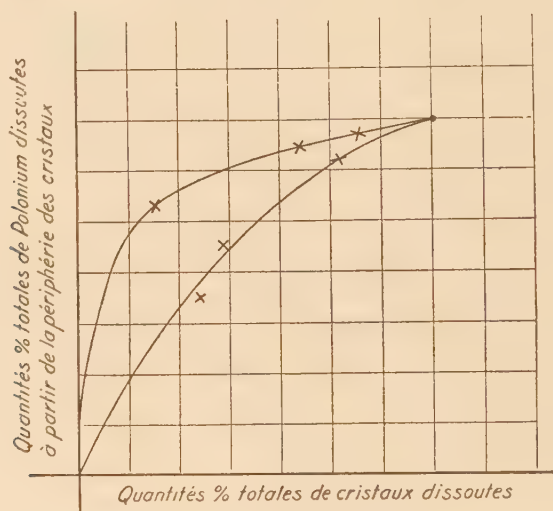


Fig. 4.

la solution par le chloroforme en l'agitant à plusieurs reprises avec des portions successives de ce solvant, qu'on décante et recueille dans un cristalliseur. Après son évaporation à sec au bain-marie, on peut étudier le résidu actif.

Étude de la répartition du Polonium dans des cristaux d'acétylacétonate de Scandium : Le Scandium est l'élément trivalent intéressant par la forme de sa courbe dans le graphique précédent (fig. 3). Son acétylacétonate inactif, préalablement préparé est dissout dans du chloroforme contenant le composé polonié précédent. On le laisse cristalliser par évaporation lente. L'étude des cristaux par dissolution fractionnée donne les résultats suivants :

	Acétylacétonate de Sc % dissous	Po % dissous
I. (périphérie)	34,2	50,5
II	42,5	64,2
III	73	88,5
IV (centre)	100	100

En reprenant sur un graphique (fig. 4) la courbe qui résulte de ce tableau, et la courbe correspondante du graphique précédent, on met ainsi en évidence la notable différence qui existe entre les répartitions du Polonium dans les cristaux d'acétylacétonate de Scandium, suivant le mode de préparation du composé polonisé. Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse de l'existence de 2 acétylacétonates différents du Polonium.

c) *Essais de cristallisation fractionnée* : Ces essais vont permettre une comparaison plus directe des deux composés polonisés hypothétiques avec les différents entraîneurs.

I) Acétylacétonates de Thorium et d'Aluminium dans le Benzène, en présence du composé polonisé préparé à partir de l'hydroxyde. — On met en présence ces trois complexes en solution benzénique chaude, qui, par refroidissement donne naissance à des cristaux. Ceux-ci sont séparés, traités par le benzène, et ainsi de suite, jusqu'à l'établissement d'un nombre de fractions compatible avec les quantités de produits en présence. On utilise ensuite, pour le traitement par cristallisation fractionnée de ces différentes fractions, la technique habituelle. Dans nos conditions la différence de solubilité dans le benzène chaud et froid des complexes traités a permis, après 3 tours de cristallisation opérés dans 3 cristallisoirs, de séparer aisément l'acétylacétonate de Thorium plus soluble qui vient se concentrer en tête, de celui d'Aluminium moins soluble qu'on retrouve en queue.

Résultats de l'analyse de ces deux portions :

	<i>Tête</i>	<i>Queue</i>
Thorium (en Th O ²)	0,2630 gr.	Traces
Polonium (en division/seconde à l'électr.)	3,3	0,35
Aluminium (en Al ² O ³)	traces	0,2505

Le Polonium se concentre donc nettement en tête avec le Thorium.

II) Acétylacétonates de Thorium et d'Aluminium dans le Benzène, en présence du composé polonisé préparé à partir de l'oxalate :

Les résultats obtenus dans des conditions identiques aux précédentes sont les suivants :

	<i>Tête</i>	<i>Queue</i>
Thorium (en Th O ²)	0,2598 gr.	Traces
Polonium	2,94	1,08
Aluminium (en Al ² O ³)	0,0012 gr.	0,2588 gr.

III) Acétylacétonates d'Aluminium et d'Yttrium dans le Benzène, en présence du composé polonisé préparé à partir de l'oxalate.

	<i>Tête</i>	<i>Queue</i>
Aluminium (en Al ² O ³)	Traces	0,2602 gr.
Polonium	0,61	3,61
Yttrium (en Yt ² O ³)	0,2562 gr.	0,0081 gr.

Il est intéressant de constater que le composé de Polonium étudié, préparé par deux voies différentes vient, dans le premier cas (I) se concentrer en tête avec le Thorium en solution benzénique, refusant de s'incorporer aux cristaux du complexe d'aluminium ; dans un second cas (III), traité identiquement, il s'incorpore au contraire à ce dernier complexe pour se concentrer en queue, refusant de suivre celui d'Yttrium en tête. Ce dernier comportement du Polonium n'est guère imputable à l'influence prépondérante de l'adsorption, à cause de la première expérience. On est par suite amené, en tenant compte également de l'expérience (II), à conclure ici à un changement de valence du Polonium, qui serait tétravalent dans le premier cas, trivalent dans le second cas.

La comparaison de ces essais semble donc justifier l'hypothèse d'un entraînement chimique du Polonium par les différents acétylacétonates, et, par suite, amène aux conclusions suivantes :

Les résultats du chapitre tendent à établir l'existence de combinaisons de l'acétylacétone avec le Polonium. Ces combinaisons présentent les caractères d'un complexe parfait, soluble dans les solvants organiques, pratiquement insoluble dans l'eau, et à molécule assez stable pour pouvoir être distillée sous pression réduite.

Il résulte en outre, de leur comparaison avec les combinaisons semblables des métaux, que l'élément Polonium est susceptible d'y faire apparaître deux degrés différents d'oxydation, et donner lieu à un acétylacétonate de Polonium trivalent et à un acétylacétonate tétravalent.

Le premier composé, obtenu surtout à partir de l'oxalate de Polonium est très différent des complexes correspondants des terres rares ; il se rangerait parmi ceux du groupe de l'Aluminium.

Le composé de Polonium tétravalent paraît être au contraire très analogue à l'acétylacétonate de Thorium. Il est obtenu dans une forte proportion, par action sur l'hydroxyde de Polonium de l'acétylacétone.

Enfin, l'étude de ces nouvelles combinaisons du Polonium nous amène encore à confirmer la trivalence de cet élément dans son oxalate.

Cette partie chimique de notre travail nous a fourni des renseignements sur différents degrés d'oxydation de l'élément Po dans quelques-uns de ses composés. Nous allons maintenant exposer nos expériences sur la détermination du coefficient de diffusion du radio-élément en solution, et voir les conclusions qu'on peut tirer de ces mesures, sur les valeurs des charges des ions poloniés.

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU POLONIUM EN SOLUTION

CHAPITRE PREMIER

DIFFUSION

GÉNÉRALITÉS

Si l'on abandonne à elle-même une solution liquide d'un sel, dont la concentration primitive n'est pas uniforme, on constate en fonction du temps une variation lente et *spontanée* dans la répartition générale de ce sel, dont la solution tend vers l'homogénéité.

C'est un des aspects du phénomène de *diffusion*, auquel peuvent également donner lieu les mélanges solides ou gazeux. On applique encore le même terme à la conductibilité de la chaleur dans les différents milieux (diffusion thermique), en raison de l'identité des théories mathématiques de tous ces phénomènes, et bien que le dernier, transport d'énergie calorifique, diffère essentiellement des autres, transports de matière.

Le problème général de la diffusion consiste à préciser la relation :

$$C \text{ (ou } T) = f(x, y, z, t)$$

qui lie la valeur de la concentration c , en chaque point, du corps diffusant (ou la valeur de la température), à celle du temps t , lorsque l'état initial :

$$C = f(x, y, z, 0)$$

est connu.

On peut établir par différentes voies cette *équation fondamentale de la diffusion*.

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \Delta c$$

où D est le coefficient de diffusion, constant avec la température pour une dilution suffisante, et caractéristique de la substance diffusante.

Sous sa forme générale cette équation différentielle du second ordre comporte une infinité de solutions. Mais on particularise pratiquement le problème en adjoignant à (1), dans chaque cas précis, les conditions expérimentales à l'origine et aux limites. Pour obtenir alors l'intégrale cherchée, solution du problème étudié, il suffit en général de transposer les développements analytiques correspondants établis par FOURIER ⁽¹²⁾ dans le chapitre de la chaleur.

Coefficient de diffusion des ions en solution très diluée. — Nous nous

bornerons à l'étude des électrolytes dans ce cas limite, où le coefficient D ne dépend plus de la concentration. De plus nous simplifierons le problème dans l'espace en considérant une colonne cylindrique droite verticale de diffusion, où la concentration dépend seulement de la hauteur x et du temps t .

L'équation précédente devient :

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Cette expression se ramène facilement (*) à la loi de FICK (¹³), exprimant l'hypothèse fondamentale suivant laquelle la quantité de matière diffusant entre 2 sections voisines est proportionnelle à leur gradient de concentration :

$$dS = - Dg \frac{\partial c}{\partial x} dt$$

dS est la quantité de matière diffusant dans le temps dt à travers une section de surface g , d'altitude x et de concentration c .

Le coefficient D a pour équation aux dimensions : $[D] = L^2 T^{-1}$.

Il est en général exprimé en cm^2/jour , pour une température uniforme de 18° . Le coefficient de température, établi par NERNST (¹⁴), est égal à 2,6 % pour des solutions de viscosité égale à celle de l'eau. D représente dans ces conditions la quantité de substance diffusant en un jour, à travers une section de 1 cm^2 située entre 2 couches présentant un gradient de concentration unité.

Dans sa théorie de la *diffusion des électrolytes en solution diluée*, NERNST (¹⁴) envisage les ions diffusants comme des mobiles matériels soumis aux actions suivantes :

I) *Pression osmotique*. — Elle est liée à la concentration c et à la température uniforme T de la solution par l'équation de VANT'HOFF, valable pour des solutions suffisamment diluées :

$$P = cRT.$$

La force expansive, provenant des différences de pression osmotique entre 2 couches liquides voisines, est la cause de la migration des ions des points de forte concentration aux points de concentration plus faible. Elle est proportionnelle au gradient de concentration.

II) *Champ électrique* dû à la propre charge des ions ;

III) *Force de frottement* éprouvée de la part du milieu dans lequel ils se meuvent. Dans le cas présent ces ions ont beaucoup moins de chances de se rencontrer entre eux que de frotter contre les molécules constituant le milieu. Dans l'hypothèse d'ions suffisamment gros, on peut exprimer cette résistance par la loi de STOKES (⁴) :

$$(3) \quad K = 6\pi\eta r \quad \begin{array}{l} \eta = \text{viscosité du milieu,} \\ r = \text{rayon de l'ion.} \end{array}$$

(*) Voir par exemple W. C. LEWIS. *Traité de Chimie physique*, t. I.

L'expression (3) représente en valeur absolue la force qui doit agir sur l'unité de masse de l'ion pour lui communiquer la vitesse unité. Cette force étant relativement très grande, la vitesse de diffusion devient rapidement égale au quotient de la force agissante (résultante des actions précédentes) par la résistance de frottement.

Dans le cas de l'électrolyse, la force agissante sensible est due au champ électrique. Celui-ci, s'appliquant aux particules ionisées, détermine une orientation fixe de leur mouvement résultant, suivant le signe de leur charge. Le rapport de la vitesse au champ définit les mobilités U et V de l'anion et du cation. On a, en désignant par F , n , e , les valeurs du faraday, de l'électrovalence de l'ion et de la charge électrique élémentaire :

$$u = kU = \frac{neF}{6\pi\eta r}$$

où k est un coefficient dépendant du choix des unités.

En tenant compte de ces 3 actions principales précédentes, et en admettant *a priori* l'hypothèse de FICK, NERNST donne ensuite la valeur du coefficient de diffusion D d'un électrolyte binaire en solution aqueuse diluée :

$$D = \frac{UV}{U + V} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{RT}{F}$$

où n_1 et n_2 désignent les valences de l'anion et du cation.

Mais dans le cas présent d'une extrême dilution, où l'ion étudié est en présence d'un grand excès d'ions de signe contraire, on établit, sans hypothèse supplémentaire, la relation simple suivante ⁽⁵⁾ :

$$(4) \quad D = U \frac{RT}{nF}$$

HEVESY ⁽⁵⁾ remarque ici que la mobilité U varie généralement peu avec la nature de la plupart des ions ; ce qui permet d'écrire approximativement :

$$kU = \frac{Fne}{6\pi\eta r} = C^{\text{te}} \text{ c'est-à-dire } \frac{n}{r} = C^{\text{te}}.$$

On arrive donc à cette conclusion que les ions en solution diluée prennent en général un rayon proportionnel à leur charge (électrovalence), en empruntant aux molécules environnantes du solvant la matière nécessaire à cet équilibre. C'est le phénomène de solvation des ions en solution. Dans ces conditions, la notation M^{+n} , d'un cation quelconque par exemple, ne désigne plus que l'édifice atomique privé d'électrons de l'élément M ; et la valeur de r entrant dans la loi de Stokes représente la somme des rayons de l'atome et de sa zone d'hydratation.

En appliquant les précédentes remarques à la diffusion spontanée des ions, il en résulte :

a) Que le rayon de ces derniers est en général grand relativement à celui

des molécules du milieu où ils se meuvent, ce qui peut justifier l'application de la loi simple de STOKES ;

b) que la vitesse de diffusion d'un ion donné est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu. On sait d'autre part que la mobilité U de la formule (4) est donnée pour l'eau à 18° ; en vue de comparaisons ou du calcul de n par cette formule, on fera donc subir à la valeur D' du coefficient de diffusion établie pour un milieu de viscosité τ' à 18° la correction suivante :

$$(5) \quad D \text{ (pour l'eau à 18°)} = D' \frac{\tau'_{18}}{\tau_{\text{eau}}}$$

c) que dans un milieu donné ($\tau' = \text{cte}$) la vitesse de diffusion des ions est inversement proportionnelle à leur valence. C'est ainsi qu'en l'absence de toute *force extérieure* (champ électrique, convections), la mesure de D est une mesure indirecte de la valence n (nombre entier variant en général de 1 à 4). Dès lors si l'on donne à U dans la formule (4) une valeur approximative, moyenne des valeurs voisines pour la plupart des ions et égale à 55, on a, tous calculs faits :

$$(6) \quad D_{18} = \frac{1,25}{n}$$

C'est cette égalité qui nous permettra d'obtenir la valeur de l'électrovalence n de l'ion, connaissant expérimentalement D . Elle montre en outre qu'on doit s'attendre à obtenir pour un ion monovalent une valeur de D égale à 1,2 environ ; pour un ion, divalent : 0,6 et pour un ion trivalent 0,4.

Il faut remarquer que les développements précédents s'appliquent au cas où l'élément étudié n'existe dans la solution que sous la forme d'un seul ion. Dans le cas où cet élément donne naissance à plusieurs ions de charges différentes en équilibre, les lettres de la relation (4) représentent la valeur moyenne des coefficients D et des mobilités U de ces ions. La valeur, généralement fractionnaire, trouvée pour n ne permet plus alors de définir avec une bonne approximation une valence entière déterminée sans ambiguïté. Elle est une valeur moyenne, fonction de la valence des différents ions en présence et du coefficient dont ils sont affectés dans leur équation d'équilibre.

On peut arriver à discriminer le cas où l'on se trouve (n *a priori* entier ou fractionnaire), lorsque les données chimiques et physico-chimiques de l'élément étudié sont suffisantes pour permettre d'établir avec assez de probabilité la nature des ions en présence dans le milieu choisi (*). Nous en verrons plus loin quelques exemples.

Signalons enfin que l'incertitude relative au cas de n fractionnaire est ici notablement aggravée par le fait que la diffusion n'est pas, comme l'électrolyse, sélective du signe des ions.

* Nous rencontrerons par exemple un cas particulier où la valeur de coefficient de diffusion, sensiblement égale à 1, permet d'établir avec une grande probabilité, dans l'hypothèse d'une valeur de U voisine de 55 (ou *a fortiori inférieure à ce nombre*), l'existence d'ions uniquement monovalents en solution.

CHAPITRE II

RAPPEL DE QUELQUES MÉTHODES

Pour des raisons pratiques, les auteurs partent généralement d'une colonne de diffusion constituée par 2 couches liquides de milieu identique et contenant chacune d'une manière homogène les particules étudiées, à des concentrations différentes.

En dehors des conditions générales de protection mécanique et thermique de l'appareil de diffusion, on a pu instituer différentes méthodes expérimentales pour la détermination du coefficient D , précédemment défini, d'un élément dans un milieu donné. Ces méthodes consistent en général à mesurer les variations relatives de 2 des quantités, c , x , t , qui entrent dans l'équation fondamentale (2), en laissant la troisième fixe. Elles peuvent être ramenées à quelques types généraux, dont les plus intéressants à notre point de vue sont les suivants :

I) Méthode générale de Graham ⁽¹⁵⁾. — Elle consiste en principe à abandonner à température constante, pendant une ou deux semaines le vase cylindrique où l'on superpose avec précaution les 2 couches primitives. On prélève après ce temps, au moyen d'un dispositif approprié à la précision cherchée, un certain nombre de couches liquides, qu'on analyse ensuite séparément. On a ainsi la concentration du sel étudié à différentes hauteurs pour un même temps t . Des résultats obtenus, on peut déduire une valeur moyenne de D .

L'inconvénient grave de ce procédé est la séparation nécessairement imparfaite des couches liquides ; leur prélèvement ne peut être effectué qu'avec une forte imprécision aux limites. Cela entraîne, du point de vue de la validité des résultats, l'obligation de donner à chaque couche une grande épaisseur relative, voisine de 1 centimètre dans les meilleures conditions expérimentales ; d'où l'obligation d'attendre le temps nécessaire pour que la diffusion très lente du sel devienne sensible sur un parcours minimum de cet ordre. Par suite l'établissement d'un nombre restreint de résultats exige une durée moyenne de 1 semaine. Ces conditions, peu pratiques, compliquent en outre le problème des isolements thermique et mécanique. L'utilisation d'un gel, qu'on adjoint parfois au milieu de diffusion, rend plus exacte la séparation des couches ; mais elle augmente la durée de l'expérience et ne convient qu'à un très petit nombre de milieux.

Cette méthode générale a été utilisée par HEVESY ⁽¹⁶⁾ pour la détermination des coefficients de diffusion de nombreux radio-éléments en solution très diluée. Il évite tout mélange des 2 couches lors de leur mise en place dans l'appareil de SCHEFFER ⁽¹⁶⁾, en adjoignant de l'alcool à la couche supérieure ; dans ces condi-

tions, on doit faire subir une correction aux résultats expérimentaux (13 % pour une solution alcoolique à 5 %), en raison du changement de viscosité du milieu (voir page 28).

Remarquons enfin que la méthode générale n'avait été primitivement instituée par GRAHAM ⁽¹⁵⁾ qu'en vue la *comparaison* de la vitesse de diffusion de 2 ou plusieurs sels. Les inconvénients signalés plus haut étaient beaucoup moins importants, et les résultats relatifs plus précis.

II) D'autres méthodes utilisent une propriété physique des solutions (conductibilité, indice de réfraction, etc.) dont on mesure par exemple à une hauteur fixe la variation en fonction du temps. On en déduit les variations correspondantes de la concentration des ions considérés.

Les dispositifs employés donnent en général des mesures relatives à très mince couche de liquide et peuvent ainsi fournir dans un temps réduit toute une série de déterminations, au cours d'un *même* phénomène. Dans chaque cas particulier, la durée moyenne d'une expérience résulte de la propriété physique choisie (sensibilité de la méthode et du dispositif de mesure), ainsi que de la concentration initiale des ions étudiés.

Signalons dans ce groupe les méthodes suivantes :

a) Méthode de WEBER ⁽¹⁷⁾, basée sur la conductibilité des solutions; il observe par exemple les variations de concentration aux points extrêmes d'une colonne de diffusion limitée par 2 plaques métalliques. A de larges intervalles de temps, de l'ordre de 24 H, il mesure la force électromotrice e de la pile ayant les 2 plaques pour électrodes, et en déduit la différence de concentration régnant entre ces 2 extrémités, en admettant qu'elle est proportionnelle à e .

b) L'utilisation des propriétés optiques (indice de réfraction, absorption) se prête particulièrement à des expériences de micro-diffusion (FURTH) ⁽¹⁸⁾, mais ne paraît applicable qu'à partir d'une concentration minimum, de l'ordre de 0,01 % mol. litre.

c) Enfin HOFFMANN ⁽¹⁹⁾ a basé un procédé de mesure sur la propriété radio-active de certains éléments. Faisant diffuser du Th X en milieu chlorhydrique solidifié par adjonction de gélose, il observait en fonction du temps sa variation de concentration superficielle après avoir vérifié que celle-ci était proportionnelle à la quantité d'émanation dégagée à la surface, et réellement mesurée. Ce procédé est très sensible, mais d'un domaine d'application restreint. Notons encore que l'emploi de la gélose, qui a pu conduire à de bons résultats dans le cas précédent, constitue *a priori* un milieu défavorable à l'étude du Po, en raison de l'importance des phénomènes d'adsorption auxquels cette substance organique peut donner lieu.

Les méthodes précédentes ne conviennent pas exactement à notre but, qui est de déterminer le coefficient de diffusion du Po en solution très diluée dans les milieux liquides les plus différents, dans un temps réduit.

J'ai donc établi une méthode, éventuellement applicable à d'autres radio-

éléments, se rattachant au groupe II précédent et caractérisée par les données suivantes :

Principe de la méthode :

Utilisant directement la *propriété ionisante radio-active* du Polonium, on observe la variation de la concentration de cet élément à la limite supérieure d'une colonne liquide de diffusion. Dans ce but, celle-ci a été surmontée d'un *électroscope* auquel on effectue de temps en temps des mesures *proportionnelles à la concentration superficielle*.

Après avoir décrit l'appareil et précisé les conditions pratiques dans lesquelles il fonctionne, nous exposerons la solution théorique du problème. Au moyen des résultats expérimentaux et de l'équation obtenus, on pourra enfin établir, dans chaque cas, la valeur du coefficient de diffusion D de l'élément étudié.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

I) Un cylindre en verre Pyrex (fig. 5), contenant la solution étudiée et disposé verticalement, a les dimensions suivantes :

Diamètre extérieur.....	1 cm. 10
Diamètre intérieur.....	0 cm. 90
Hauteur.....	1 cm. 70

Il est ouvert dans le haut et fermé dans le bas suivant une section droite. Un ajustage semi-capillaire débouchant normalement au milieu de la base inférieure peut-être fermé par une robinet soigneusement rodé, à voie semi-capillaire,

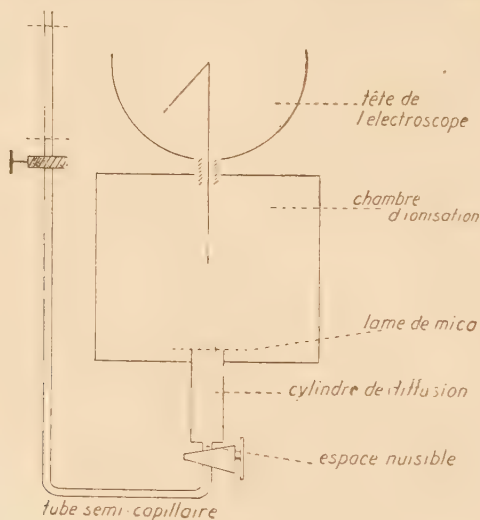


Fig. 5.

et dont le boisseau a été soudé le plus près possible du cylindre. Dans ces conditions, l'espace nuisible, compris entre la base de ce cylindre et la clef du robinet fermé, a un volume inférieur au $\frac{1}{50}$ du volume total de la colonne de diffusion. Celle-ci a donc pratiquement la forme géométrique d'un cylindre droit. Audessous du robinet la voie semi-capillaire est prolongée par un tube de même diamètre, remontant verticalement et muni d'un autre robinet, comme l'indique la figure 5. L'espace compris entre les 2 repères marqués à sa partie supérieure a un volume exactement égal à la moitié de celui de la colonne liquide de diffusion.

II) Une chambre d'ionisation cylindrique en laiton nickelé, et possédant les dimensions suivantes :

Diamètre intérieur	7 cm. 80
Hauteur	7 cm. 00

Une ouverture circulaire, pratiquée au centre du fond de cette chambre et de diamètre légèrement supérieur à celui du cylindre de diffusion, permet d'y introduire ce dernier sur une longueur de 0 cm. 1. Un joint étanche entre les pièces de verre et de métal est obtenu par le dispositif indiqué (fig. 6). En

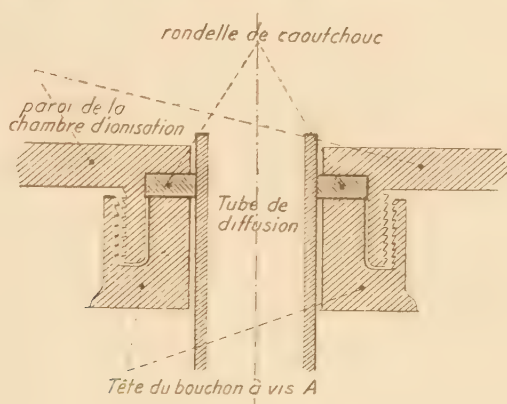


Fig. 6.

vissant le bouchon métallique A on comprime dans le sens vertical la rondelle de caoutchouc, qui appuie plus fortement sur les parois latérales de son logement. L'étanchéité est ainsi assurée pour une compression convenable.

III) Une tête d'électroscope à feuille d'or du modèle Laborde et Chénaveau est vissée sur la chambre de façon à laisser pénétrer dans celle-ci la pointe de son électrode isolée, jusqu'à une distance de 4 centimètres de la base de la chambre d'ionisation.

IV) Une température constante, pour la partie de l'appareil située au-dessous du col de l'électroscope, a été obtenue par un thermostat à eau. Le bac métallique de ce thermostat, d'une capacité de 20 litres environ, a été soigneusement calorifugé. L'eau est chauffée électriquement par une résistance métallique : une agitation lente de la masse liquide est obtenue au moyen d'une hélice en verre mûe par une petite dynamo, à l'aide de transmissions démultiplicatrices. L'ensemble moteur et transmissions est fixé à un support reposant par l'intermédiaire de feutre épais sur un tabouret indépendant. Une table massive scellée au mur supporte le reste de l'appareillage, qui est ainsi complètement à l'abri des trépidations.

Un régulateur à toluène commande, par un relai électrique, le chauffage

nécessaire au maintien de la température. Enfin le thermostat est muni d'un couvercle calorifugé laissant émerger les parties extérieures des appareils de me

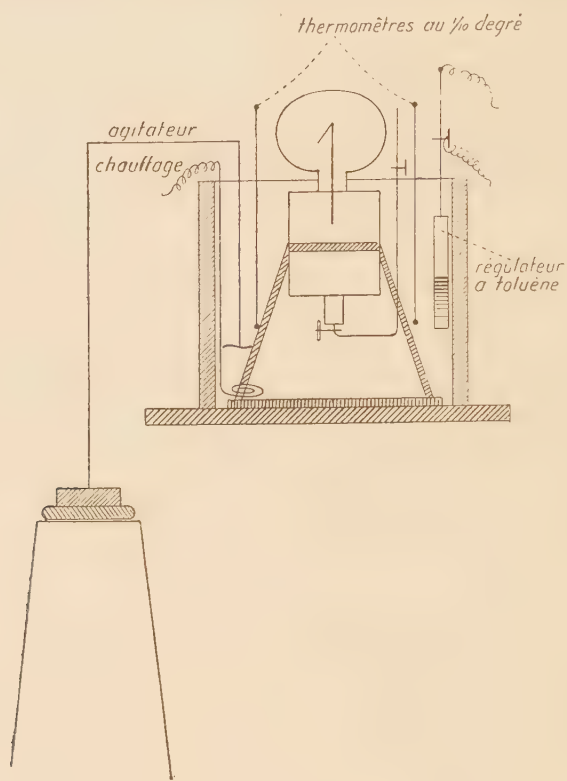


Fig. 7.

sure : tête de l'électroscope, partie supérieure du tube semi-capillaire, thermomètres et tige du régulateur (fig. 7).

Au moyen de ce dispositif, on a pu obtenir une température de 16° , constante et uniforme dans tout le bain à $1/20$ de degré près, dans une enceinte où la température moyenne était égale à 14° .

CHAPITRE IV

PRÉPARATION D'UNE EXPÉRIENCE

Les 2 couches liquides qui composent la colonne de diffusion doivent occuper dans le cylindre une même hauteur $\frac{L}{2} = 0 \text{ cm. } 70$.

On verra plus loin, du point de vue théorique, les simplifications qui résultent de cette égalité de hauteur des 2 couches, dans les calculs numériques et dans l'effet d'adsorption du Po par les parois du cylindre. Du point de vue pratique, une hauteur de cet ordre permet de réaliser chaque expérience en quelques heures.

L'appareil étant sec et inactif, on introduit directement la couche supérieure non polonée dans le cylindre de diffusion. D'autre part, le liquide qui composera la couche inférieure, de même composition que celle de la première, mais contenant en outre du Po réparti de manière très homogène, occupe la voie du robinet et tout l'ajutage extérieur, jusqu'au repère supérieur (fig. 5).

La présence de bulles d'air dans ces 2 liquides est soigneusement évitée.

De plus, pour éviter toute évaporation ultérieure du liquide, une mince lame de mica (masse superficielle moyenne $= 0,4 \text{ mgr. /cm}^2$) obtenue par clivage, est collée sur la section supérieure du cylindre de diffusion qu'elle couvre complètement. Cette lame reste pratiquement sèche sur ses 2 faces jusqu'à la fin de l'expérience.

L'appareil est ainsi monté et disposé verticalement dans le thermostat à 16°. On lui laisse prendre cette température uniforme pendant 2 heures. On provoque ensuite, par une manœuvre convenable des 2 robinets, l'arrivée de la couche polonée sous la couche supérieure, au contact de laquelle elle se trouve immédiatement, et qu'elle soulève peu à peu pour prendre sa place dans le cylindre. Au moyen de traces de colorants indicateurs, on a pu établir les meilleures conditions de cette dernière opération, qui doit être lente et très régulière. Sa durée totale doit être de 10 minutes environ. Elle est terminée lorsque le ménisque du liquide poloné s'est abaissé jusqu'au second repère dans le tube semi-capillaire extérieur. On ferme les robinets. La colonne de diffusion est constituée ; le phénomène est amorcé et il ne reste plus qu'à suivre périodiquement les indications de l'électroscope.

CHAPITRE V

LES MESURES

Pendant toute la durée de chaque expérience, la feuille de l'électroscope est maintenue à un potentiel de 300 volts. Cette tension, coupée au moment des mesures, assure un état permanent de polarisation de la substance diélectrique qui protège l'électrode. La fuite spontanée de charge par l'isolant est ainsi constante.

On mesure d'abord le mouvement spontané de la feuille d'or, dû à la précédente fuite favorisée par la légère humidité de l'atmosphère de la chambre d'ionisation. Cette mesure, effectuée immédiatement avant et après la mise en place de la colonne de diffusion, a toujours donné le même résultat de l'ordre de 4 minutes pour 5 divisions.

Les mesures suivantes, effectuées à des intervalles moyens de 20 minutes consistent à chronométrer, au $1/5$ de seconde près, le temps de chute de la feuille entre les divisions 75 et 125 du micromètre, dont la division 100 est au centre du champ de la lunette.

A partir du temps origine $t = 0$ où les 2 couches arrivent en contact on constate, après un temps variable, que la vitesse de chute de la feuille augmente lentement. Mais les premiers nombres obtenus ne présentent qu'un intérêt qualitatif, en raison de leur faible valeur absolue. Dans les applications numériques, il n'a été tenu compte que des indications de l'appareil supérieures à 10 fois son mouvement propre. Pendant la durée des mesures, qui n'excède pas 2 minutes la diffusion est pratiquement négligeable : Deux mesures consécutives donnent en effet le même résultat, souvent à $1/5$ de seconde près et la chute de la feuille se produit toujours très régulièrement, sans à coup. On a pris pour temps t , correspondant aux mesures les plus longues, celui du passage de la feuille à la division 100.

Enfin, la mesure la plus courte, correspondant à l'homogénéité, ne doit pas dépasser 2,5 div/sec., du point de vue de la précision requise dans le chronométrage. Cette dernière condition, ainsi que la hauteur de la colonne de diffusion et le coefficient de réduction de la lame de mica, fixe une valeur maximum de la concentration en Po de la couche inférieure primitive. Dans nos expériences, celle-ci était en moyenne de 50 UES par cm^3 (*). C'est une concentration, souvent utilisée, comme on l'a vu, dans les manipulations chimiques du Polonium, et pour laquelle les actions secondaires éventuelles du rayonnement de l'élément sur le

(*) 1 UES correspond à $1,68 \cdot 10^{-10}$ gr. de Po.

milieu sont négligeables. Par suite une cause possible de perturbation au cours de la diffusion par la production de bulles gazeuses au sein du liquide est donc ici éliminée.

Notons enfin que l'homogénéité finale, dont on verra plus loin l'utilité, est naturellement obtenue après un temps suffisant. Mais elle peut être rapidement réalisée de la façon suivante : après interruption des mesures et démontage partiel de l'appareil, on insuffle avec précaution, pendant une minute environ, de très fines bulles d'air vers le fond du cylindre, au moyen d'un tube capillaire extrêmement fin qui n'enlèvera qu'une quantité négligeable de Po. On remonte ensuite l'appareil, qui peut alors donner dans le thermostat la mesure désirée.

D'après ce qui précède, les conditions de fonctionnement de l'appareil sont les suivantes :

I) constance du mouvement propre de l'électroscope ;

II) constance du pouvoir absorbant relatif aux rayons α des deux atmosphères invariables séparées par la lame de mica, et de cette lame.

III) absorption complète par l'atmosphère de la chambre d'ionisation de tous les rayons du Po qui lui parviennent.

Dans ces conditions, *les mesures périodiques A effectuées à l'électroscope sont proportionnelles au rayonnement émis à la surface du liquide par la couche radioactive.* Nous allons étudier cette dernière.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DE LA COUCHE RADIO-ACTIVE

L'épaisseur maximum de cette couche qui intéresse nos mesures est inférieure, pour la plupart des milieux, à 32μ , valeur du parcours des rayons α du Po dans l'eau pure.

Le choix de cette couche spéciale, qui est limite entre 2 phases, impose, avant l'interprétation simple qui permettra les développements théoriques ci-dessous, quelques remarques et quelques investigations expérimentales.

1) La discontinuité physique, existant entre une solution et l'atmosphère qui la surmonte, crée à leur surface de séparation une dissymétrie dans les effets résultants de l'agitation moléculaire générale. On explique ainsi les nombreux résultats expérimentaux qui amènent à conclure à l'existence, sur la surface des solutions, d'une *pellicule monomoléculaire flottante*, constituée par les particules du solvant ou du corps dissous ⁽²⁰⁾.

Ces effets de surface dans les solutions sont essentiellement des effets de voisinage immédiat. Il faut aussi noter le caractère *statistique* de l'existence de la pellicule, dont les individus constituants ne sont pas toujours les mêmes, par suite des échanges incessants des particules entre le liquide et la surface.

GIBBS, dans sa théorie thermodynamique, établit la relation qui lie la quantité q de corps dissous absorbé par cm^2 à la surface de la solution, la tension superficielle σ , la concentration c et la température T :

$$q = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}.$$

Il y a 2 cas à considérer, du point de vue du signe de q :

a) $\frac{d\sigma}{dc}$ positif : la tension superficielle de la solution croît par addition du corps dissous ; q est négatif ; il y aura défaut du corps dissous dans la région superficielle et par suite excès de solvant.

C'est le cas des solutions aqueuses de sels et d'acides minéraux, qui sont généralement surmontées d'une pellicule d'eau pure.

b) $\frac{d\sigma}{dc}$ négatif. C'est le cas contraire observé pour de nombreuses substances organiques.

Cette théorie semble indiquer que, dans les conditions de nos expériences, en solution chlorhydrique par exemple, on aura sur la surface du liquide une couche d'eau pure et, par suite, pas d'ions polonies : Immédiatement au-dessous de cette solution superficielle aqueuse monomoléculaire, se trouverait la couche

radio active, où la répartition variable en Po doit uniquement résulter du phénomène de diffusion. En d'autres termes, en raison des concentrations relatives des corps en présence, la nature de la pellicule superficielle doit être indépendante de la présence du Po, et en particulier, dans le cas d'acides minéraux, ne pas renfermer cet élément. Une vérification indirecte de cette hypothèse, qui résulterait de la mise en évidence de l'inactivité de cette pellicule paraît impraticable par les méthodes ordinaires, par suite de la faible quantité de Po utilisable.

Il est d'autre part impossible d'isoler strictement d'une solution sa couche superficielle, dont elle est inséparable *par nature*.

Par contre, j'ai essayé de mettre en évidence l'existence éventuelle d'une solution superficielle contenant du Po, par l'opération suivante : Une solution homogène de Po dans HCl, 0,1 *n* a été placée dans un petit bac rectangulaire, de manière à offrir une large surface libre relativement à sa faible épaisseur. J'ai ensuite effectué, au moyen d'un papier filtre fin une série de 20 essuyages de la surface liquide, tels qu'on les pratique couramment dans l'étude des solutions superficielles. Les concentrations intérieures en Po de la solution, déterminées par un dosage à la goutte (²⁵) avant et après l'opération, ont été trouvées identiques et égales à 100,26 UES.

L'essuyage a pour effet d'absorber le liquide sur la majeure partie de sa surface, et sur une faible profondeur. Les parties du liquide qui se trouvent entre les mailles du papier doivent conserver, avant le décollement, leur caractère primitif de solution superficielle. Il doit par suite résulter d'une série d'essuyages, entre chacun desquels la solution superficielle se reforme, un épuisement partiel en particules constituant ce feuillet.

Le résultat négatif obtenu ici est compatible avec l'hypothèse d'une solution de Po au-dessous d'un feuillet d'eau.

II) Il reste à étudier la relation entre l'intensité du rayonnement total émis à la surface du liquide et la concentration correspondante en Po de la couche radio active.

J'ai établi expérimentalement cette relation pour des solutions homogènes de Po en milieu HCl 0,1 *n*, occupant dans l'appareil le volume exact des colonnes de diffusion. Après la mesure de l'activité superficielle de chaque solution, on effectuait le dosage du Po par la méthode des gouttes ; le cylindre était ensuite totalement désactivé et le mouvement propre de l'appareil vérifié en présence d'une solution pure de HCl 0,1 *n*.

Les résultats obtenus sont traduits sur le graphique ci-contre (fig. 8).

Aux erreurs d'expériences près, la relation cherchée entre les indications de l'appareil et les concentrations intérieures en Po des solutions homogènes correspondantes est *linéaire*. La droite représentative passe par l'origine. Son inclinaison sur l'axe des concentrations dépend étroitement du niveau de la solution dans le cylindre de verre. C'est en effet la hauteur (*ab*) du bord libre de ce dernier qui fixe la valeur de l'angle solide efficace ω relatif au rayonnement émis (fig. 9).

Ces conditions physiques complexes, ainsi que la forme du ménisque du liquide, rendraient difficile l'application des formules classiques donnant en va-

leur absolue la masse du radio-élément correspondant au rayonnement mesuré. On verra plus loin que ce calcul est inutile pour la détermination de D .

Pour adapter théoriquement le résultat précédent au cas des solutions non homogènes de diffusion, il suffit de décomposer fictivement la couche radio active en feuillets d'épaisseur telle qu'on puisse y considérer, en approximation suffisante,

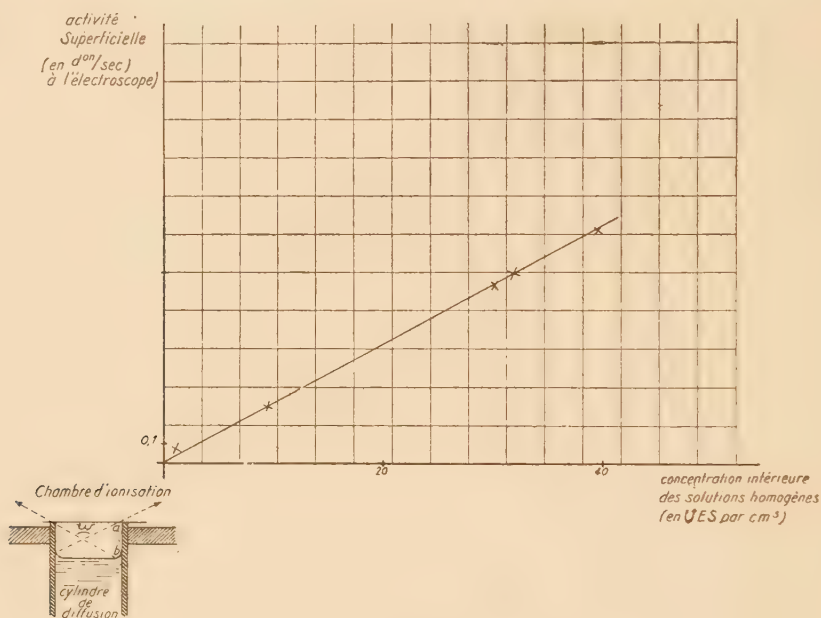


Fig. 8 et 9.

la concentration en Po comme étant homogène. En raison de la symétrie du phénomène de diffusion autour de l'axe vertical du cylindre, ces feuillets seraient découpés parallèlement à la surface libre du liquide. Leurs actions superposées, s'intégrant additivement dans l'appareil de mesure, conduiraient encore à une loi linéaire. D'une manière plus simple, on peut remarquer que pratiquement la couche radio-active a une hauteur voisine du $1/500$ de celle du cylindre de diffusion, et du $1/300$ de son propre diamètre. A l'approximation réalisée dans les opérations, elle doit se comporter au cours du phénomène comme une couche sensiblement homogène.

En étendant l'ensemble des résultats du chapitre aux différentes solutions de Po dans les acides minéraux étendus, on peut tirer la conclusion suivante :

Les indications A de l'électroscope sont proportionnelles à la concentration c en Po d'une couche de hauteur négligeable vis-à-vis de celle du cylindre de diffusion, et d'altitude moyenne $x = L$. Cette couche présente les caractères d'une solution où la concentration en Po dépend seulement des actions de diffusion.

Il en résulte, d'une part, les égalités :

$$A = kc \quad k \text{ constante}$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad L \text{ hauteur de la colonne liquide de diffusion.}$$

D'autre part, la relation linéaire précédente permet de poser, étant donné l'égalité de hauteur des 2 couches de diffusion, que la radio-activité superficielle $A \propto$ correspondant à l'homogénéité finale de la solution, a pour valeur la moitié de l'activité superficielle A_0 de la couche primitive inférieure, mesurée dans des conditions identiques. C'est ainsi qu'on déterminera à la fin de chaque expérience la valeur de cette activité $A_0 = 2A \propto$, utilisée pour le calcul de D , selon le développement théorique suivant.

CHAPITRE VII

DÉVELOPPEMENT THÉORIQUE (*)

Les données du problème sont les suivantes :

On a une colonne de diffusion cylindrique, à axe vertical, de hauteur L , primitivement constituée par 2 couches liquides superposées de hauteurs respectives l_1 et l_2 (cas général), de compositions identiques ; la couche inférieure contient en outre du Po.

On sait qu'à partir d'un temps origine $t = 0$ la concentration des ions diffusants est liée, par hypothèse, aux variables t et x , par l'expression :

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

x compté à partir de la base de la colonne.

On a vu que cette équation comporte une infinité de solutions possibles.

L'intégrale :

$$(7) \quad C = (A \cos \alpha x + B \sin \alpha x) e^{-\alpha^2 D t}$$

en est une solution particulière. On déterminera la valeur des constantes arbitraires A , B et α relatives à notre cas, par les conditions aux limites :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 0.$$

La somme des intégrales particulières donnera la solution cherchée de l'équation linéaire fondamentale ⁽¹²⁾.

Calcul de l'intégrale générale de (2).

a) *Détermination des constantes B et α* , par les conditions aux limites.

En dérivant les 2 membres de (7) par rapport à x , on a :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = (-\alpha A \sin \alpha x + \alpha B \cos \alpha x) e^{-\alpha^2 D t}.$$

Le second membre est nul pour $x = 0$ et $x = L$ donc

$$B = 0 \quad \text{et} \quad \alpha L = n\pi \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, \text{ etc.}$$

(*) En raison de l'identité de nos conditions expérimentales avec celles de FICK ⁽¹³⁾ et de HOFFMANN ⁽¹⁹⁾, nous reprenons ici le développement donné par ces auteurs, en l'adaptant à notre cas précis.

L'équation (7) prend donc la forme :

$$C = A \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt}.$$

La somme des intégrales particulières :

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt}.$$

donne l'intégrale générale cherchée.

b) *Détermination de A_n* : par les conditions à l'origine. On sait que pour $t = 0$ la concentration C_0 est constante pour toutes les couches x comprises entre 0 et l_1 ; on a alors

$$C_0 = \sum_0^{\infty} A_n \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right).$$

D'après FOURIER, il vient :

$$A_0 = \frac{1}{L} \int_0^{l_1} C_{t=0} dx = \frac{C_0 l_1}{L}$$

et

$$A_n = \frac{2}{L} \int_0^{l_1} C_{t=0} \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx$$

ou

$$A_n = \frac{2}{\pi} \frac{C_0}{n} \sin \left(\frac{n\pi}{L} l_1 \right).$$

La fonction complète est enfin :

$$(8) \quad C = \frac{C_0 l_1}{L} + \frac{2}{\pi} C_0 \sum \frac{1}{n} \sin \left(\frac{n\pi}{L} l_1 \right) \cdot \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt}.$$

D'après cette équation, connaissant C , C_0 , l_1 , t , on pourrait, après chaque expérience, en tirer la valeur correspondante de D . Il a paru préférable de donner au second membre de l'expression (8) une forme qui permette d'effectuer une fois pour toutes la plus grande partie des calculs.

Simplification de l'expression (8).

Divisons les 2 membres par C_0 , et donnons au rapport $\frac{L}{l_1}$, une valeur fixe :

$\frac{1}{2}$. On a :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum \frac{1}{n} \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \cdot \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt}.$$

Dans le développement du second membre, toutes les valeurs paires de n annulent le terme en sinus.

On a ainsi

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \left[(2n+1)\pi \frac{x}{L} \right] e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt}.$$

Enfin, en faisant $x = L$, la concentration *relative* en Po à la surface libre de la colonne de diffusion est donnée théoriquement par l'expression :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt}$$

Ou, comme l'écrit HOFFMANN (19).

$$(9) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum \frac{(-1)^n}{2n+1} 10^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \log_{10} e Dt}$$

Au moyen de cette équation, on dresse le tableau des valeurs correspondantes entre $\frac{C}{C_0}$ et Dt (Voir tableau 1).

TABLEAU I

Calculs effectués au moyen de la valeur $L^2 = 1,96$

C/C_0	Dt ($D \frac{\text{cm}^2}{\text{jour}}$, t en jours)	C/C_0	Dt ($D \frac{\text{cm}^2}{\text{jour}}$, t en jours)
0,000	0,00	0,299	0,230
0,001	0,023	0,321	0,253
0,010	0,037	0,340	0,276
0,021	0,046	0,373	0,322
0,059	0,069	0,420	0,414
0,102	0,092	0,460	0,552
0,143	0,115	0,487	0,782
0,181	0,138	0,494	0,920
0,216	0,161	0,498	1,127
0,247	0,184	0,499	1,142
0,274	0,207		

On construit ensuite la courbe de $\frac{C}{C_0}$ en fonction de Dt . C'est la courbe de diffusion (fig. 10). Il suffira alors, déterminant expérimentalement une série de valeurs correspondantes entre $\frac{C}{C_0}$ et t , au cours d'un essai, d'en déduire une série de valeurs pour Dt , enfin une valeur moyenne de D .

REMARQUES. — I) Le problème simple, analogue à celui-ci dans le chapitre de la chaleur, serait celui de 2 barres identiques accolées bout à bout, une des 2 barres étant uniformément froide et l'autre uniformément chaude à l'origine. Le système serait en outre *thermiquement isolé*.

Nous avons en effet négligé dans le développement précédent l'influence des parois du cylindre de diffusion qui adsorbe une faible partie du Po diffusant. On peut remarquer à ce sujet, d'une part, que la quantité adsorbée est sensiblement proportionnelle au temps et à la concentration en Po dans chaque section droite de la colonne liquide ; d'autre part, que le sens de ce phénomène secondaire dans

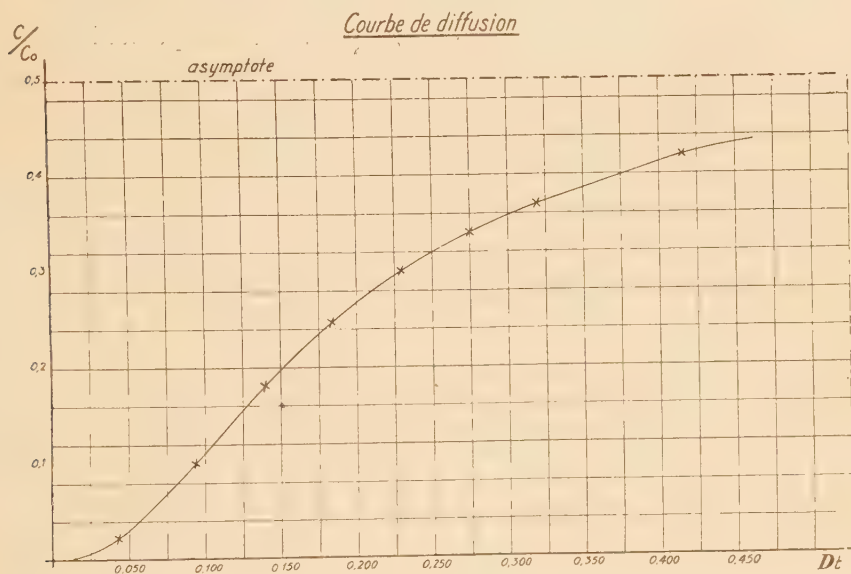


Fig. 10.

chaque moitié de colonne est inverse de celui de l'autre moitié. Il peut donc y avoir là une tendance à la neutralisation de l'effet négligé, comme l'indique d'ailleurs la cohésion des résultats.

II) *On vérifie la convergence de la série.* La partie développable de la fonction (9) constitue le terme général d'une série alternée :

$$(-1)^n \frac{1}{2n+1} \frac{1}{4^{(2n+1)^2} \frac{\pi^2}{L^2} \log_{10} e \cdot Dt}.$$

Les termes de cette série décroissent en valeur absolue et le terme général tend vers 0 quand n tend vers ∞ . Elle est donc convergente.

Dans le calcul numérique d'une telle série, on sait que l'erreur commise est inférieure au premier terme négligé. Comme les valeurs de $10^{(2n+1)^2}$ décroissent très rapidement quand n augmente, on voit qu'il a suffi de se limiter ici aux premiers termes.

III) *On vérifie que pour $t = 0$ $\frac{C}{C_0} = 0$:*

En effet, pour $t = 0$, on a

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} \dots \right].$$

Il suffit de montrer que $\left[\frac{1}{1} \dots \right]$ tend vers $\frac{\pi}{4}$ pour n très grand.

Or la partie entre crochets n'est autre que le développement de $\arctg 1$,
c'est-à-dire de $\frac{\pi}{4}$ CQFD.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DE LA COURBE DE DIFFUSION

On peut distinguer sur cette courbe 3 régions d'allures différentes :

a) Une région médiane sensiblement rectiligne, à grand coefficient angulaire. C'est la région intéressante où la sensibilité de la méthode sera maximum. On se limitera donc dans les mesures aux valeurs de $\frac{C}{C_0}$ comprises entre 0,05 et 0,3. Les

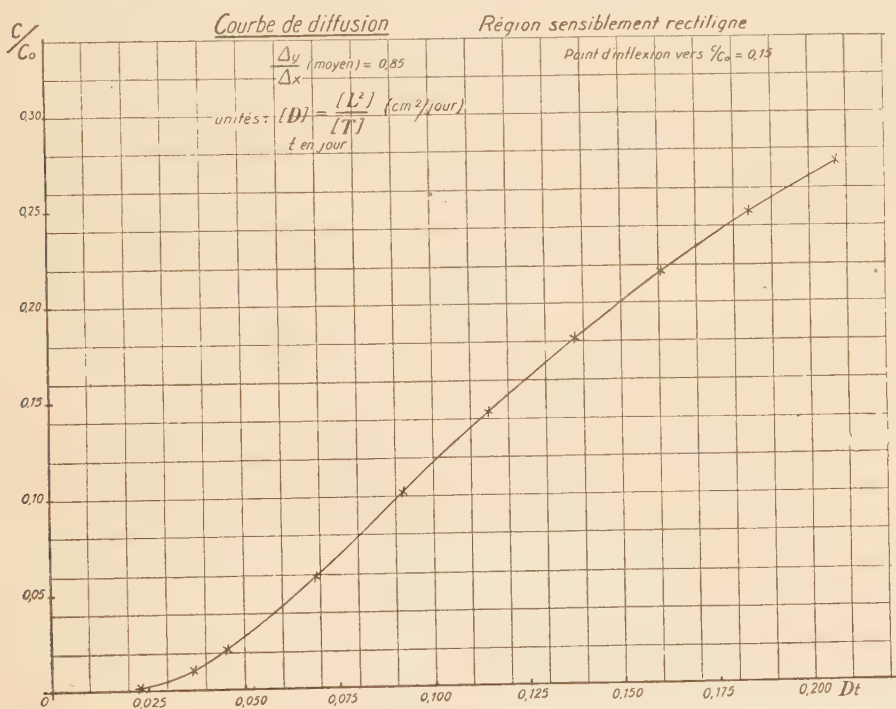


Fig. 11.

valeurs correspondantes de Dt seront déterminées sur l'agrandissement de cette région de la courbe : fig. 11.

b) Une partie asymptotique à la droite $\frac{C}{C_0} = 0,5$. Cette dernière valeur résulte en particulier de l'égalité de hauteur des 2 couches primitives.

L'allure du phénomène dans cette région résulte de ce que les temps consi-

dérés sont suffisamment grands pour que l'influence des conditions à l'origine soit de plus en plus faible. On se rapproche ainsi asymptotiquement du problème stationnaire où, c ne dépendant plus que du lieu considéré, l'équation fondamentale de la diffusion se réduit à la LAPLACIENNE : $\Delta c = 0$.

c) Enfin une courte partie à l'origine, se raccordant tangentiellement à l'axe des x .

C'est la période initiale du phénomène où, les 2 couches étant amenées en contact, ont lieu les premières détentes des ions étudiés dans l'espace qui leur est offert. Remarquons ici que leurs distributions le long de la colonne en fonction du temps peuvent être mises en évidence par un choix différent des variables dans l'intégrale générale. Ainsi, en posant $D = 1$, en portant en abscisses les valeurs de x , en ordonnées les valeurs de C/C_0 , on obtient les courbes ci-contre ⁽¹⁸⁾, relatives à des temps très faibles (fig. 12).

L'interprétation du phénomène par la théorie cinétique, d'ailleurs complexe,

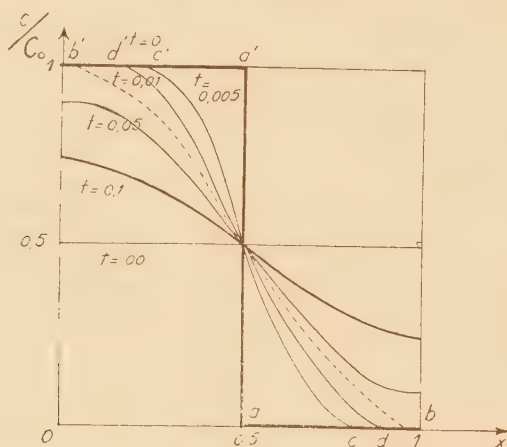


Fig. 12.

amène à attribuer, dans le mécanisme général de la diffusion, un caractère statistique aux différentes distributions des particules diffusantes en fonction du temps. La figure 12 suggère à ce sujet une représentation schématique du début du phénomène étudié : Du point de vue des mesures, tout se passe comme s'il existait pendant les premières détentes un front supérieur d'ions, où ces derniers, cheminant suivant l'axe du cylindre de diffusion, seraient en nombre correspondant à la quantité de Polonium appréciable à la limite de sensibilité de l'électroscope. Le front ainsi défini n'apparaîtrait pas au temps zéro au haut de la colonne ; sa marche approximative est indiquée par les points de décollement des courbes le long du segment (ab) qui représente l'axe vertical de la moitié supérieure de la colonne de diffusion.

Les points c et d marqueraient son altitude aux temps indiqués. Symétrique-

ment, le long de la couche inférieure ($b'a'$) les points c' et d' indiquent aux mêmes temps le passage de la perturbation fictive à partir de son origine $x = L/2$.

Le temps limite, où la distribution résultant du phénomène de diffusion commence à intéresser d'une façon sensible toute la hauteur de la colonne, paraît être aux environs de $t = 30$ minutes (pour $D = 1$). Il en résulte que la durée de mise en place des couches, égale à 10 minutes dans nos expériences, est satisfaisante pour toutes les valeurs de D .

REMARQUE :

Courbe représentative du phénomène à l'intérieur de la colonne de diffusion. — Dans l'équation générale, on a fait $x = L$, valeur maximum. La courbe ainsi obtenue délimite donc une région du plan comprise entre elle et l'asymptote, au-delà de laquelle il n'y a plus de points représentatifs du phénomène étudié.

En donnant à x toutes les valeurs comprises entre $L/2$ et L , on aurait dans la région intérieure un réseau de courbes, d'allure approximative ci-contre (fig. 13).

Ce réseau, représenterait en fonction de c/c_0 , Dt et x , le phénomène de diffu-

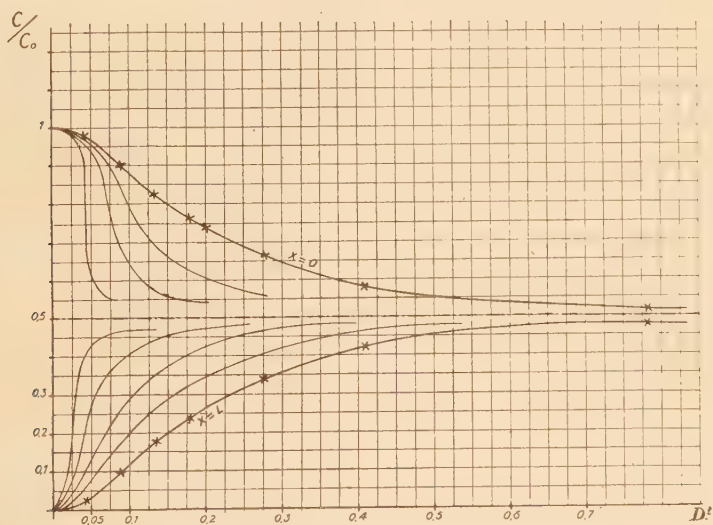


Fig. 13.

sion dans la moitié supérieure de la colonne. La droite $c/c_0 = 0,5$ est une asymptote commune, la partie nettement asymptotique des courbes augmentant à mesure que x se rapproche de $\frac{L}{2}$. La concentration en chaque point de la colonne tend alors de plus en plus rapidement vers sa valeur définitive correspondant à l'homogénéité.

Pour $x = L/2$, on a l'asymptote. Cela signifie que, théoriquement, cette section atteint dès le temps $t = \varepsilon$ sa valeur fixe définitive. Pendant toute la durée

du phénomène la concentration resterait constante en ce point. En réalité, cette section moyenne, constituée par la juxtaposition des 2 couches, est marquée par une discontinuité physique, et il est possible que les faits ne soient pas aussi simples en cette région. Un réseau de courbes symétriques des premières par rapport à l'asymptote représente le phénomène dans la moitié inférieure de la colonne. La courbe extérieure de ce réseau est obtenu en faisant $x = 0$ dans l'équation générale. Elle servirait à résoudre le problème de la chute de concentration du Po en fonction du temps, à la base du cylindre.

Enfin, une représentation dans l'espace serait possible en admettant un troisième axe rectangulaire de coordonnées (axe des x). On obtiendrait ainsi 2 surfaces, dont les réseaux précédents seraient la projection sur le plan de la feuille, des lignes de niveaux obtenues par l'intersection de ces surfaces avec des plans x , de cote comprise entre 0 et L.

CHAPITRE IX

LES RÉSULTATS

I. — *Milieu* HCl 0,1 *n*

Concentration primitive de la couche inférieure : 52 UES par cm³
Température : 16°

<i>t</i> (en jour)	A = <i>kC</i> en don/sec à l'électroscope (corrigé)	C/C ₀ = A/A ₀	D <i>t</i>	D ₁₆ °
0,130	0,144	0,113	0,097	0,74
0,142	0,160	0,126	0,105	0,74
0,151	0,171	0,135	0,110	0,72
0,164	0,197	0,155	0,122	0,74
0,184	0,226	0,178	0,136	0,74
∞	0,636			moyenne
(homogénéité)				D ₁₆ ° = 0,74
A ₀ = <i>kC</i> ₀ = 2A ∞	0,636 × 2 = 1,272			D ₁₆ ° = 0,78

II. — *Milieu* HCl 0,1 *n*

Concentration primitive de la couche inférieure : 60 UES par cm³
Température : 16°

Temps (en jours)	Activité superficielle A (en don/sec corrigé)	C/C ₀	D <i>t</i>	D ₁₆ °
0,144	0,500	0,128	0,106	0,74
0,176	0,662	0,169	0,130	0,74
0,197	0,751	0,192	0,145	0,74
0,209	0,817	0,209	0,156	0,75
∞	1,953			moyenne
A ₀	3,906			D ₁₆ ° = 0,74
				D ₁₆ ° = 0,78

III. — *Milieu HCl 0,1 n*Concentration primitive de la couche inférieure : 80 UES par cm^3 Température : 20°S

La couche supérieure est additionnée de 3 % d'alcool.

Temps (en jours)	Activité superficielle A (en don/sec corrigé)	C/C ₀	D't	D' _{20°,8}
0,149	0,296	0,144	0,115	0,77
0,162	0,337	0,164	0,127	0,78
0,177	0,379	0,184	0,140	0,79
0,192	0,419	0,204	0,152	0,79
0,205	0,450	0,219	0,162	0,79
				Moyenne
				D' _{20°,8} = 0,78
				D' _{18°} = 0,72
				Correction de 8 % (in- fluence retardatrice de l'alcool) :
				D' _{18°} = 0,78
∞	1,027			
A ₀	2,054			

La valeur trouvée pour D dans cette série d'expériences est en accord avec la valeur établie en 1915 par HEVESY : $D_{18^{\circ}} = 0,77$.

REMARQUE : L'emploi d'alcool, sous réserve d'une forte correction du résultat à cause de l'augmentation de viscosité du milieu, et dans l'hypothèse que cet alcool ne participe pas à la solvation des ions, conduit au même résultat final que précédemment. Il offre d'autre part une meilleure garantie d'exacte superposition des 2 couches de diffusion lors de leur mise en place.

La question de l'utilisation d'une substance, chimiquement indifférente, adjointe à la couche supérieure pour en diminuer la densité et par suite en faciliter sa mise en place, a été théoriquement étudiée par ARRHENIUS ⁽¹⁴⁾.

IV. — *Milieu acide nitrique 0,1 n*Concentration primitive de la couche inférieure : 40 UES par cm^3 Température : 20°S

3 % d'alcool absolu à la couche supérieure.

Temps (en jours)	Activité superficielle A (en don/sec corrigé)	C/C ₀	D't	D' _{20°,8}
0,149	0,149	0,153	0,120	0,80
0,174	0,177	0,182	0,138	0,79
0,203	0,209	0,215	0,162	0,80
0,217	0,230	0,236	0,174	0,80
				Moyenne
				D' _{20°,8} = 0,80
				D' _{18°} = 0,74
				Correction de 8 % (in- fluence retardatrice de l'alcool).
				D' _{18°} = 0,80
∞	0,486			
A ₀	0,972			

V. — *Milieu : acide oxalique 0,1 n*Concentration primitive de la couche inférieure : 60 UES par cm³

Température : 16°,2

Temps (en jours)	Activité superficielle A (en don/sec corrigé)	C/C ₀	Dt	D _{16°,2}
0,122	0,341	0,156	0,123	1,01
0,148	0,431	0,197	0,148	1
0,157	0,460	0,210	0,156	0,99
0,167	0,521	0,238	0,176	1,05
0,178	0,554	0,253	0,188	1,05
∞	1,094			Moyenne
A ₀	2,188			D _{16°,2} = 1,02
				D _{18°} = 1,07

VI. — *Milieu acide oxalique 0,1 n*Concentration primitive de la couche inférieure : 50 UES par cm³

Température : 20°,8

La couche supérieure est additionnée de 5 % d'alcool absolu.

Temps (en jours)	Activité superficielle A (en don/sec corrigé)	C/C ₀	D't	D' _{20°,8}
0,159	0,392	0,212	0,158	0,99
0,180	0,445	0,241	0,178	0,99
0,202	0,499	0,270	0,203	1,00
0,219	0,532	0,288	0,220	1,00
∞	0,923			Moyenne
A ₀	1,846			D' _{20°,8} = 1,00
				D' _{18°} = 0,93
				Correction de 13 %
				(influence retardatrice de
				l'alcool).
				D _{18°} = 1,05

VII. — *Milieu* SO_4H^2 0,1 *n*Concentration primitive de la couche inférieure : 41 UES par cm^3 Température : $20^{\circ},8$

5 % d'alcool absolu dans la couche supérieure.

Temps (en jours)	Activité superficielle A (en don/sec corrigé)	C/C_0	$D't$	$D'_{20^{\circ},8}$
0,230	0,108	0,122	0,104	0,45
0,248	0,127	0,143	0,114	0,46
0,281	0,145	0,164	0,127	0,45
0,297	0,154	0,174	0,133	0,45
0,316	0,173	0,195	0,146	0,46
∞	0,443			Moyenne $D'_{20^{\circ},8} = 0,45$ $D'_{18^{\circ}} = 0,42$
A_0	0,886			Correction de 13 % (in- fluence retardatrice de l'alcool). $D_{18^{\circ}} = 0,47$

Remarque sur la précision de la méthode. — Les erreurs entachant nécessairement la série d'opérations et de mesures que comporte cette méthode, ont une importance relative variable et tendent souvent à se compenser. A ce dernier point de vue, la hauteur $L = 1$ cm, 4 de la colonne de diffusion fixée ici, paraît être la hauteur optimum.

Il faut toutefois signaler 2 causes d'erreurs systématiques inhérentes au procédé utilisé :

I) La mise en place des couches de diffusion n'est pas instantanée. Ce point a été discuté plus haut.

II) Les hauteurs des 2 couches de diffusion ne sont pas rigoureusement égales. Les repérages, effectués une fois pour toutes et souvent vérifiés, n'ont permis de réaliser cette condition qu'à 0,2 millimètre près environ. De plus la forme variable du ménisque à la surface libre du liquide augmente cette incertitude. Toutefois, l'examen des résultats numériques indique que la valeur moyenne du coefficient D , adoptée dans chaque cas, est suffisamment voisine des valeurs expérimentales extrêmes obtenues pour permettre, en tenant compte en particulier de la dernière cause d'erreur précédente, d'affirmer la première décimale, et la deuxième, souvent à une unité près.

Avant de déduire de ces valeurs de D des valeurs correspondantes de l'électrovalence n , il est nécessaire de rappeler l'ensemble des données chimiques et physico-chimiques connues de l'élément Polonium. C'est cette synthèse que nous allons enfin exposer et qui comporte, avec le rappel indispensable précité, une interprétation générale de nos résultats.

INTERPRÉTATION GÉNÉRALE DES RÉSULTATS

I. — MILIEU OXALIQUE

On peut résumer de la façon suivante l'ensemble des données actuelles relatives au Polonium en solution oxalique :

1) L'Etude électrochimique du Polonium entreprise par F. JOLIOT ⁽²²⁾, en particulier la détermination du potentiel critique de dépôt, a conduit cet auteur à conclure à *l'action réductrice de l'acide oxalique sur les composés du Polonium*.

2) D'autre part HAISSINSKY ⁽²¹⁾, dans ses expériences sur le sens de migration des ions dans un champ électrique, établit que *pratiquement tous les ions du Polonium migrent vers l'anode en solution oxalique*.

Il en résulte que le Polonium est présent dans ce milieu sous forme *d'anion complexe*.

3) Valeur du coefficient de diffusion du Polonium en solution oxalique 0,1 *n* à 18° D = 1,06.

4) Enfin les expériences chimiques relatives aux valences de l'élément dans sa combinaison avec l'acide oxalique ont conduit M. GUILLOT à la conclusion suivante :

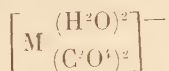
Le Polonium semble avoir la *valence 3 dans son oxalate*, et l'*indice de coordination 6* dans ses composés complexes trivalents. Ce résultat, comme on l'a vu, se trouve appuyé par nos propres essais.

On peut déduire de ces données les conséquences suivantes : Si l'on admet que les ions oxaliques du Polonium, en raison de leur structure complexe, ont une mobilité *tout au plus* voisine de la moyenne très approximative admise : 55, on peut déduire de la valeur de D, la valeur numérique probable de leur électrovalence :

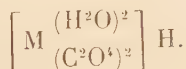
$$n = \frac{1,25}{1,06} \approx 1 \quad (\text{voir page 28}).$$

En conclusion, les ions complexes oxaliques du Polonium sont *électronégatifs et monovalents*.

En ce qui concerne leur structure, en tenant compte des données chimiques, (paragraphe 4 précédent) on peut leur attribuer une forme du type suivant :

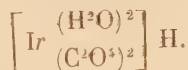


dérivé de l'acide



Dans ce composé l'électrovalence de l'élément M est + 3, son indice de coordination est 6, et l'électrovalence de l'ion complexe est — 1.

Remarquons que ce type de complexe existe en particulier dans la chimie de l'Iridium trivalent et hexacoordonné. En effet, cet élément ⁽²³⁾ donne, par réduction de son oxyde tétravalent au moyen d'une solution d'acide oxalique bouillant, l'acide Irido-trioxalique $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{H}^3$, qui se transforme sous l'action de l'eau en acide.



Ce rapprochement relatif au comportement des 2 éléments : Iridium et Polonium en milieu oxalique peut être enfin justifié par les résultats de GUILLOT ⁽³⁾ qui mettent en évidence, dans des conditions analogues, leur isomorphisme dans un complexe du type métallo-hexachlorure d'Ammonium.

II. — MILIEU CHLORHYDRIQUE

Les données relatives au Polonium en solution chlorhydrique sont les suivantes :

1) Le Polonium ne fournit pratiquement pas de précipité centrifugeable dans les solutions chlorhydriques de titre supérieur à 0,1 *n* ; il forme donc dans ces milieux des composés solubles (Mlle CHAMIÉ et GUILLOT voir GUILLOT ⁽³⁾).

2) Sens de migration des ions poloniés en solution chlorhydrique : prépondérance vers l'anode à partir du titre 0,2 *n* (PANETH et BENJAMIN ⁽²⁴⁾).

3) Valeur du coefficient de diffusion en solution chlorhydrique 0,1 *n* : 0,78 à 18°C.

4) Le Polonium est quadrivalent en solution chlorhydrique (GUILLOT ⁽³⁾).

5) Dans ce milieu, on peut envisager l'existence des ions.



dont l'importance croît, dans l'ordre indiqué, avec l'acidité (HAISSINSKY ⁽²¹⁾).

En attribuant encore à la mobilité de ces divers ions du Polonium dans le milieu étudié la valeur moyenne 55, la valeur de *D* amène à conclure à leur divalence moyenne : on a en effet $n = \frac{1,25}{0,78} \approx 2$.

Remarquons ici que l'ion métallique Po^{++++} , théoriquement prévu, doit, en raison de sa faible électro-affinité déjà signalée, se trouver en très faible quantité relativement à celles de ses ions hydrolysés : PoO^{3--} , PoO^{++} et de ses ions complexes $(\text{PoCl}^6)^{--}$, où cette électro-affinité se trouve renforcée.

La prépondérance des ions divalents en milieu chlorhydrique décinormal explique ainsi tout naturellement la valeur expérimentale trouvée pour *D*.

III. — MILIEU NITRIQUE

Les données sont ici analogues à celles du milieu précédent. Notons en particulier les points suivants :

1) La détermination des potentiels critiques de dépôt faite par JOLIOT, ont conduit cet auteur à attribuer au Polonium en solution nitrique, un degré d'oxydation supérieur à celui qu'il possède en solution oxalique.

2) Sens de migration des ions poloniés en milieu nitrique dans un champ électrique : prépondérance vers la cathode pour le milieu deci-normal, et vers l'anode pour des milieux plus concentrés (Haïssinsky ⁽²¹⁾).

3) Valeur du coefficient de diffusion du Polonium en solution nitrique 0,1 n : $D = 0,80$ à 18° .

4) Ions probables : PoO^3- , Po^{++} , Po^{++++} , $[Po(NO^3)_6]--$ (HAÏSSINSKY). La valeur de D , voisine de celle obtenue en milieu chlorhydrique, peut être expliquée de la même façon par l'électro-divalence des ions poloniés hydrolysés et complexes.

En faisant la même remarque que précédemment sur l'ion Po^{++++} , ce dernier résultat de diffusion confirme encore la prépondérance en milieu nitrique decinormal d'ions divalents.

CONCLUSION

I. En premier lieu, des essais chimiques effectués sur le Polonium par la méthode d'entraînement au moyen des oxalates cristallins, nous a amené à confirmer la trivalence probable de cet élément dans son oxalate.

II. De même, dans une étude particulière de la combinaison de l'acétylacétone avec le Polonium, on a pu caractériser encore les 2 valences habituelles, 3 et 4, de cet élément ; on a de plus établi la volatilité de l'acétylacétonate de Polonium vers 230° sous 10 mm. Hg.

III. D'autre part, en vue de la détermination du coefficient de diffusion du Polonium, nous avons mis au point une méthode expérimentale nouvelle consistant en la mesure périodique de la radio-activité superficielle de la colonne de diffusion.

IV. L'adaptation du problème théorique de la diffusion à ces conditions particulières a nécessité une étude de la couche radio-active supérieure. C'est ainsi qu'on a été amené à établir les propriétés suivantes des solutions aqueuses d'acides minéraux contenant du Polonium.

a) La radioactivité superficielle est proportionnelle à la concentration du Polonium à l'intérieur de la solution.

b) Il ne se forme pas de pellicule décelable d'ions poloniés à la surface de ces solutions. La pellicule superficielle, comme on pouvait le prévoir, est probablement constituée par une couche d'eau.

V. Dans ces conditions à l'aide des données théoriques dont nous avons développé certains aspects, les valeurs expérimentales établies pour le coefficient de diffusion du Polonium sont les suivantes :

Milieu	HCl	0,1 n :	$D = 0,78$	à 18°
»	NO^3H	0,1 n :	$D = 0,80$	
»	$\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$	0,1 n :	$D = 1,06$	
»	SO^4H^2	0,1 n :	$D = 0,47$	

VI. L'interprétation générale de ces différents résultats a pu être faite en attribuant aux ions du Polonium une forme complexe, en accord avec les prévisions théoriques. Nous avons fixe en particulier un modèle hypothétique vraisemblable de son ion oxalique.

Les précédentes conclusions sont compatibles avec les caractères connus du Polonium, dont nous avons rappelé les plus importants au cours de ce travail.

Ce travail a été effectué à l'Institut National Agronomique, en liaison constante avec l'Institut du Radium.

Je prie Madame P. CURIE de trouver ici l'expression de ma respectueuse et profonde gratitude, pour la haute bienveillance qu'elle n'a cessé de me témoigner durant 3 ans, au cours de l'exécution de ce travail, dont elle a bien voulu accepter la direction.

Je remercie également MM. les Professeurs E. DEMOUSSY et R. MARQUIS, mes Maîtres à l'Institut Agronomique, pour leurs généreux encouragements et les grandes facilités matérielles qu'ils ont bien voulu apporter à la réalisation de mes expériences.

Je remercie enfin MM. M. GUILLOT et M. HAISSINSKY, de l'Institut du Radium, avec qui j'ai eu grand profit à m'entretenir bien souvent des présentes recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1. M^{me} CURIE. — *Traité de radioactivité*. Paris, 1910 ; *L'Isotopie et les éléments Isotopes* (conf. rapport de Physique).
 2. PINKUS et M^{lle} de BROUCKÈRE. — *J. de Ch. Phys.*, **25**, 604 (1928).
M^{lle} de BROUCKÈRE. — *J. de Ch. Phys.*, **26**, 250 (1929).
M^{lle} de BROUCKÈRE. — *J. de Ch. Phys.*, **27**, 543 (1930).
 3. GUILLOT (M.). — Thèse de Doctorat (*J. Ch. Phys.*, 1931). On trouve à la fin de ce travail une bibliographie sur les questions d'entraînement et d'adsorption.
 - 4 et 5. HEVESY. — *Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik*, 1914, **11**, p. 419, 586 ; 1916, **13**, p. 271.
 6. SERVIGNE (M.). — *C. R.*, t. **195**, 4 juillet 1932, p. 41
 7. SERVIGNE (M.). — *C. R.*, t. **196**, 23 janvier 1933, p. 264.
 8. SARKAR (P. B.). — *Ann. Chimie* (1927), **7**, **8**, p. 207.
 9. ASTBURY (W.). — *Proc. Roy. Soc. A.*, **112** (1926), p. 449.
 10. URBAIN (G.). — *Ann. Chimie*, 1900, t. **19**, p. 184.
 11. GACH. — *Mon. f. ch.*, t. **21** (1900).
 12. BOUSSAS. — *Phys. générale*, t. **1** (principes généraux).
 13. FICK. — *Pogg. Ann.*, **94**, 59 (1855).
 14. NERNST. — *Chimie générale*, t. **1**, p. 189, 506 et suiv. (2^e éd. Trad. Corvisy) ; *Zeits. phys. ch.*, **2**, 613 (1888) et **4**, 129 (1889).
ARRHÉNIUS. — *Zeit. phys. Ch.*, X (1892).
 15. GRAHAM. — *Chemical and Physical Researches*. Edimbourg (1876).
 16. HEVESY (V.). — *Phil. Mag.*, 1913, **1**, p. 390.
 17. WEBER. — *Wied Ann.*, **7**, p. 469 (1879).
 18. FÜRTH. — *Handbuch der Physicalischen und Technischen Mechanik.*, Band VII, p. 635 (Leipzig 1930). On trouve à la fin de cet article une bibliographie complète des questions théorique et pratique de la diffusion ; *Zeit für Physik*, Band 79, **5** et **6**, Heft (Articles de Fürth, Zuber et Sitte).
 19. HOFFMANN. — *Ann. der Physik.*, vol. XXI, p. 239, 1906.
 20. MARCELIN. — *Solutions superficielles* (Conf. rapport de Physique).
 21. HAISSINSKY (H.). — *J. Ch. Phys.*, t. **29**, n^o 9 et t. **30**, n^o 1, 1933.
 22. JOLIOT (F.). — *Th. Doc. Sc.*, Paris, 1930.
 23. DELÉPINE (M.). — *Traité de Chimie minérale* (Pascal), t. **11**, p. 511 (Masson, éd.).
 24. PANETH et BENJAMIN. — *Zeit f. Electroch.*, **31** (1925), 572.
 25. M^{me} CURIE. — *Jour. Chim. Phys.*, **22** (1925), 141.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES RADICAUX ORGANIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 Juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

Pour le Recteur,

l'Inspecteur de l'Académie

CHARLÉTY

Imprimerie des PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 3-10-1933
